Über optisch aktive Carbodiimide

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Artur Fredrich

aus Nessin

Tag der Promotion: 10. September 1940
Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 1940

Druck von Thomas & Hubert, Spezialdruckerei für Dissertationen, Weida i. Thür.

N 37

Referenten: Professor Dr. F. Zetzsche

Professor Dr. H. Leuchs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

An dieser Stelle möchte ich besonders meinem Lehrer,

Herrn Professor Dr. F. Zetzsche,

für seine Anregungen und Ratschläge danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548011_0215

Theoretischer Teil.

Die Carbodiimide haben nach Untersuchungen von *Lindlar*[1] *), *Lüscher, Meyer*[2], *Overbeck*[3], *Röttger*[4], auf Grund der Versuche von *Schall*[5] und von *Busch*[6], für den Nachweis der Carbonsäuren ein gewisses Interesse erlangt, da es sich bei der Anlagerung von Säuren an Carbodiimide zu Monoacylharnstoffen (Monoureide) um eine äußerst einfache und bequem auszuführende Umsetzung handelt, die nicht nur zur allgemeinen Kennzeichnung von Carbonsäuren, ihrer Isolierung aus Gemischen und anderen Verbindungen, sondern auch zum Nachweis besonderer Arten von Carbonsäuren geeignet ist.

Weiterhin lassen sich die Monoureide durch Säuren sowie alkoholische Kalilauge verseifen, so daß auf diesem Wege die Möglichkeit besteht, die Ausgangssäuren wiederzugewinnen.

Es lag nun nahe, auch optisch aktive Carbodiimide herzustellen, um über optisch aktive Ureide Carbonsäuren noch besser kennzeichnen zu können und die Aufspaltung von Racemsäuren zu ermöglichen.

Zunächst mußten als Ausgangsstoffe zur Darstellung der gewünschten Carbodiimide optisch aktive Thioharnstoffe sowie die entsprechenden optisch aktiven primären Basen hergestellt werden. Die Zahl derartiger primärer Amine ist nicht groß, wenn ihre Zugänglichkeit mit berücksichtigt wird. Es boten sich dar: Aminostrychnin, Aminohydrochinin, Aminooptochin und unter den Aminen der hydrocyclischen Reihe: Menthylamin, Bornylamin und Camphylamin.

Die Versuche zur Darstellung der entsprechenden Thioharnstoffe zeigten eine Reihe bisher unbeobachteter Erscheinungen. Sie seien deshalb zuerst besprochen.

---

*) Die Zahl bezieht sich jeweils auf die Anmerkungen am Schlusse.

I. Senföle und Umlagerung bei Thioharnstoffen.

Es wurde versucht, aus Aminostrychnin[7] und Phenylsenföl durch Kochen in alkoholischer Lösung den asymmetrischen Phenyl-strychnyl-thioharnstoff zu erhalten. Die Ausgangsstoffe wurden jedoch unverändert zurückgewonnen. Selbst in siedendem Phenylsenföl (222°) hatte keine Reaktion stattgefunden. Beim Erkalten des Senföls kristallisierte das Aminostrychnin wieder aus. Auch beim Kochen derselben Base mit Schwefelkohlenstoff in alkolischer Lösung konnte kein Thioharnstoff erhalten werden. Das Aminostrychnin blieb unverändert. Es muß daher angenommen werden, daß der asymmetrische sowie der symmetrische Thioharnstoff des Strychnins nicht existenzfähig sind.

Daraufhin wurden primäre Basen der Chininreihe für die Darstellung optisch aktiver Thioharnstoffe herangezogen. Es wurden hierfür das 5-Aminohydrochinin und das 5-Aminooptochin gewählt. Die Basen wurden nach den Angaben von *Jacobs* und *Heidelberger*[8] hergestellt. Sie wurden jedoch an Stelle von Äther vorteilhafter mit Benzol isoliert, da in gewöhnlichem und peroxydfreiem Äther schmutzig grüne Lösungen erhalten wurden.

Das 5-Aminohydrochinin wurde mit Phenylsenföl in Benzol-Lösung gekocht. Bei der Aufarbeitung wurde eine schwach gelbe Substanz vom Schmelzpunkt 198—200° erhalten, deren Analysenwerte jedoch das Vorliegen des Hydrochininsenföls und nicht des N-Phenyl-N′-hydrochinin-thioharnstoffs aufwiesen.

In der Bildung von Hydrochininsenföl aus Aminohydrochinin und Phenylsenföl ist somit eine Umsetzung aufgefunden worden, die als ein Radikalaustausch angesehen werden kann. Von einer Base $R \cdot NH_2$ und einem Senföl $R' \cdot NCS$ ausgehend, wird ein Senföl $R \cdot NCS$ sowie die Base $R' \cdot NH_2$ erhalten. Die Reaktion kann formuliert werden:

$$R \cdot NH_2 + R' \cdot NCS = R \cdot NCS + R' \cdot NH_2$$

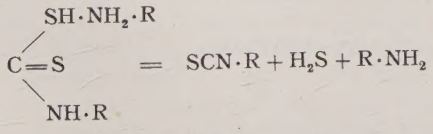
Es sollte also im vorliegenden Fall des Hydrochininsenföls als neu gebildete Base Anilin gefunden werden. Tatsächlich wurde nun nicht Anilin, sondern Thiocarbanilid isoliert, da ein Überschuß von Phenylsenföl, bezogen auf das Mol-Verhältnis der Komponenten 1 : 1, verwendet worden war. Das Anilin hatte sich also mit dem überschüssigen Phenylsenföl zusammengelagert unter Bildung von Thiocarbanilid.

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NCS = C(=S)(NH \cdot C_6H_5)_2$$

Bei der Verwendung von p-Dimethylaminophenylsenföl wurde der entsprechende Bis-p-dimethylaminophenyl-thioharnstoff erhalten. Allylsenföl und sekundäres Butylsenföl zeigten diese Umsetzung mit Aminohydrochinin nicht. Es ist sicher anzunehmen, daß andere 5-Amine der Chininreihe in analoger Weise mit Phenylsenföl reagieren, wobei diese Umsetzung nicht nur auf das Phenylsenföl beschränkt sein muß, wie beim p-Dimethylaminophenylsenföl gezeigt wurde.

Zu den Senfölen der Chininreihe gelangt man nun auch auf einem zweiten Wege, der nicht weniger interessant ist als dieser Radikalaustausch. Da es also nicht gelungen war, den asymmetrischen N-Phenyl-N'-hydrochinin-thioharnstoff herzustellen, wurde versucht, aus Aminohydrochinin bzw. Aminooptochin und Schwefelkohlenstoff in Benzol-Lösung die symmetrischen Dihydrochinin-thioharnstoffe zu gewinnen. Gleich zu Beginn setzte rege Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Bei der Aufarbeitung dieser Versuche wurden nun nicht die genannten symmetrischen Thioharnstoffe, sondern einzig das Hydrochinin- und das Optochinsenföl in guter Ausbeute gewonnen. Es kann daher angenommen werden, daß die asymmetrischen sowie symmetrischen Thioharnstoffe von 5-Aminen der Chininreihe nicht existieren, denn auch durch Umsetzung von Hydrochininsenföl mit Aminohydrochinin und Anilin wurden in keinem Falle Thioharnstoffe gebildet. Vermutlich sind die Gründe hierfür sterischer Natur, wie beim Aminostrychnin angenommen wurde.

Der Reaktionsablauf für die Darstellung von Senfölen aus Basen und Schwefelkohlenstoff geht wahrscheinlich über die Dithiocarbamate, deren Zerfall durch Phosgen erzwungen werden kann, wie später ausgeführt wird. Ferner kann dieser Zerfall auch freiwillig erfolgen, wie in der aromatischen Reihe angenommen wird.



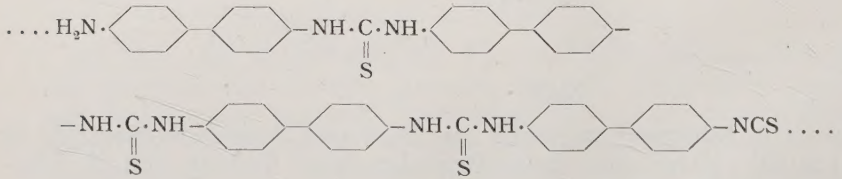
Die Bildung von Senföl aus Base und Schwefelkohlenstoff ist m. W. bisher nur beim Benzidin unter Bildung von N-Thiocarbonylbenzidin

beobachtet worden. Es ist jedoch fraglich, ob es sich bei der so dargestellten Substanz um ein echtes Senföl handelt. Erstmalig

wurde dieses angebliche Senföl von *Strakosch* beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzidin und Schwefelkohlenstoff erhalten[9]. Diese Reaktion sowie die Aufklärung der Konstitution des N-Thiocarbonylbenzidins waren wiederholt Gegenstand von Untersuchungen.

Eingehend befaßten sich mit der Konstitutionsaufklärung *Le Fèvre* und *Turner*[10]. Sie gelangten zu der Feststellung, daß dem Thiocarbonylbenzidin folgende Formel zukommen müßte:

Somit sollte sich das Thiocarbonylbenzidin als ein Amin mit Aldehyden kondensieren lassen und als ein Senföl sollte es mit Anilin den entsprechenden Thioharnstoff geben, mit Phenol sollte gleichfalls eine Umsetzung stattfinden. Anscheinend sind diese Reaktionsprodukte auch von den Verfassern erhalten worden. Allerdings sei hier bemerkt, daß die Umsetzungen nur bei recht hoher Temperatur erreicht worden sind und daß nur N-Analysen ausgeführt wurden, und zwar mit erheblichen Schwankungen von —0,7% bis + 0,6% Abweichung vom berechneten Wert, so daß diese Werte nicht sehr überzeugend erscheinen. Abweichungen der Analysenwerte konnten bereits bei *Strakosch*[9] beobachtet werden. Nach den vorliegenden Untersuchungen kann es sich hier nach allen Eigenschaften des von *Strakosch* hergestellten N-Thiocarbonylbenzidins keinesfalls um ein echtes Senföl handeln. Vielmehr zeigt diese Verbindung durchaus die Eigenschaften eines polymeren Körpers, dessen Bildung sehr nahe liegt, da das Aminosenföl in seiner Molekel zwei funktionelle Gruppen aufweist, die miteinander reagieren können, ein Fall, der besonders geeignet zum Aufbau von Kettenpolymeren ist, etwa:



Die Verbindung von *Strakosch* ist ein weißgraues amorphes Produkt vom Schmelzpunkt 280—285°, sie ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Schwefelbestimmung ergab einen Wert von 8,45%, der in der Nähe des S-Wertes des N, N'-Dibenzidin-thioharnstoffs liegt (Ber.: 7,80%).

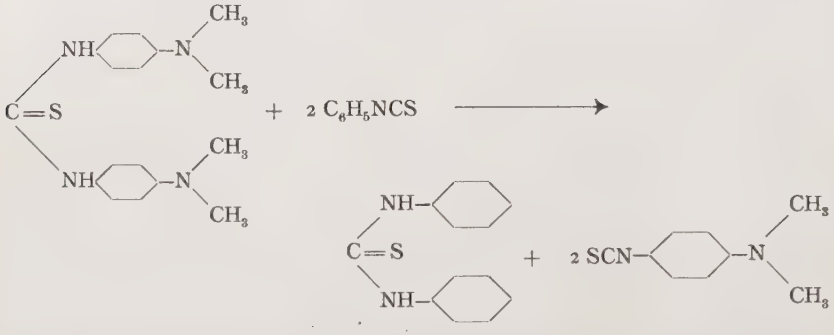
Nun sollte nach der Darstellung von Senföl aus Base und Phenylsenföl sowie Base und Schwefelkohlenstoff auch das N-Thiocarbonylbenzidin aus Benzidin und Senföl darstellbar sein. So wurde beim Kochen von Benzidin und Phenylsenföl in Benzol ein grauweißes Produkt erhalten, das in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich war. Die Substanz schmolz bei 313—315° und war somit nicht identisch mit dem N-Thiocarbonylbenzidin aus Benzidin und Schwefelkohlenstoff von *Strakosch*. Die S-Analysen ergaben Werte, die mit 11,15% und 11,71% weder dem N-Phenyl-N'-benzidin-thioharnstoff (10,03%) noch dem N-Thiocarbonylbenzidin (14,15%) zugehören. Die Stickstoffwerte waren gleichfalls unbestimmt.

Es wurde nun noch weiter gegangen. Vielleicht ließ sich durch Umsetzung von Benzidin mit Thiocarbanilid der gleiche Körper erhalten wie aus Benzidin und Phenylsenföl. Tatsächlich wurde beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Thiocarbanilid mit Benzidin die Substanz vom Schmelzpunkt 313—315° erhalten. Das Benzidin hatte somit den Phenylrest aus dem Thiocarbanilid verdrängt. Es sollte also in äquimolekularer Menge Anilin gebildet worden sein. So wurde bei dem einen Ansatz Anilin erhalten, das als Acetanilid identifiziert wurde. Das Benzidin verdrängt also das Anilin aus dem Thiocarbanilid. Diese Umsetzung, die bisher nicht bekannt war, eröffnet also die Möglichkeit, Basen aus den Thioharnstoffen wiederzugewinnen. Die Aufklärung der Unstimmigkeiten bezüglich des N-Thiocarbonylbenzidins mußte jedoch unterbleiben, da sie nicht im Interesse der eigenen Untersuchungen lag. Es sei nochmals betont, daß es sich nach eigener Auffassung nicht um das 4-Amino-diphenylen-4'-senföl handeln kann.

Wurde das Benzidin nun mit siedendem Phenylsenföl (222°) umgesetzt, so wurde hierbei neben kleinen Mengen der Substanz vom Schmelzpunkt 313—315° mit einer Ausbeute von 30% das Benzidin-di-senföl gewonnen, das bisher nur aus Benzidin und Thiophosgen hergestellt worden war[11]. Es liegt hier also ein weiteres Beispiel des Radikalaustausches vor wie bei der Umsetzung von Aminen der Hydrochininreihe mit Phenylsenföl.

In Fortführung dieser Ergebnisse wurde aus dem Bis-p-dimethylaminophenylthioharnstoff durch Umsetzung mit Phenylsenföl bei Temperaturen von etwa 160° das p-Dimethylaminophenylsenföl[12, 13] gewonnen. Gleichzeitig wurde hierbei neben einem harzigen Rückstand Thiocarbanilid erhalten. In

analoger Weise verlief die Reaktion mit siedendem Allylsenföl (148°), während mit sekundärem Butylsenföl keine Umsetzung beobachtet wurde. Das Phenyl- und Allylsenföl hatten also den p-Dimethylaminophenylrest aus dem Thioharnstoff verdrängt unter Bildung von Thiocarbanilid bzw. Diallylthioharnstoff und basischem Senföl. Der Reaktionsablauf wäre also folgendermaßen zu formulieren:



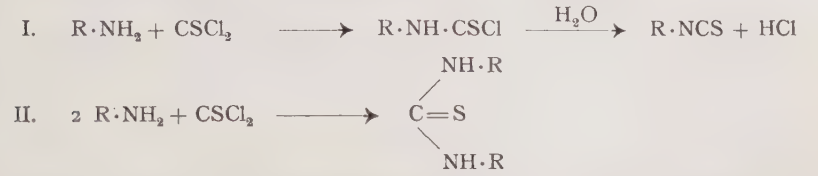
Als Zwischenprodukt sollte sich der asymmetrische N-Phenyl-N′-p-dimethylaminophenyl-thioharnstoff bilden. Er wurde jedoch in keinem Falle beobachtet.

Es ist durch diese Untersuchungen eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Senfölen gegeben. Die einfachste Methode geht bekanntlich von Thioharnstoffen aus, die durch Säuren, wie Salz-, Phosphorsäure, Eisessig, Acetanhydrid, Phosphorpentoxyd und wasserhaltiger Oxalsäure, in Senföl und Base gespalten werden.

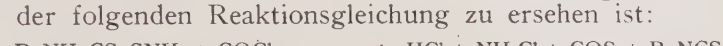
Es besteht hierbei auch die Möglichkeit von asymmetrischen Thioharnstoffen ausgehend bei der Spaltung der Thioharnstoffe durch Säuren zwei Senföle zu erhalten. Doch gelingt es nicht auf diesem Wege basische Senföle herzustellen, da sie weiter zu Amin hydrolysiert werden.

Ferner können die Senföle auch aus primären Basen durch Umsetzung mit Thiophosgen erhalten werden. Doch braucht diese Reaktion nicht immer unter Senfölbildung zu verlaufen, es können mitunter Thioharnstoffe entstehen, mitunter findet aber keine Umsetzung statt, wie aus Arbeiten von *Dyson, George* und *Hunter*

hervorgeht[12]. Die unangenehmen Eigenschaften des Thiophosgens verhindern zudem seine ausgedehnte Anwendung.



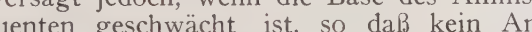
Eine weitere Darstellungsmethode von Senfölen geht von dithiocarbaminsauren Ammoniumsalzen und Phosgen aus[13], wie aus der folgenden Reaktionsgleichung zu ersehen ist:



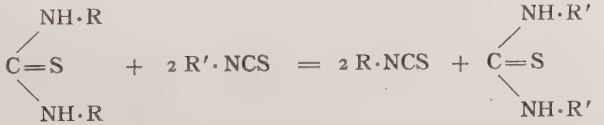
Sie versagt jedoch, wenn die Base des Amins durch positive Substituenten geschwächt ist, so daß kein Ammoniumdithiocarbamat erhältlich ist, z. B. p-Aminobenzoesäureester.

Diese Methoden können durch die vorliegenden Untersuchungen ergänzt werden:

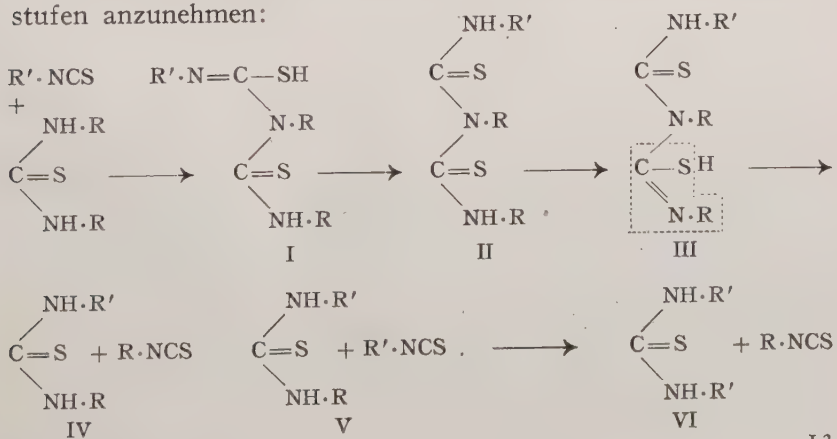
1. Die Darstellung von Senfölen aus Base und Phenylsenföl entsprechend der Gleichung:



2. Aus Thioharnstoff und Phenylsenföl:

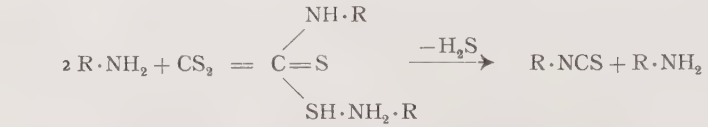


Für den Reaktionsablauf sind wahrscheinlich folgende Zwischenstufen anzunehmen:



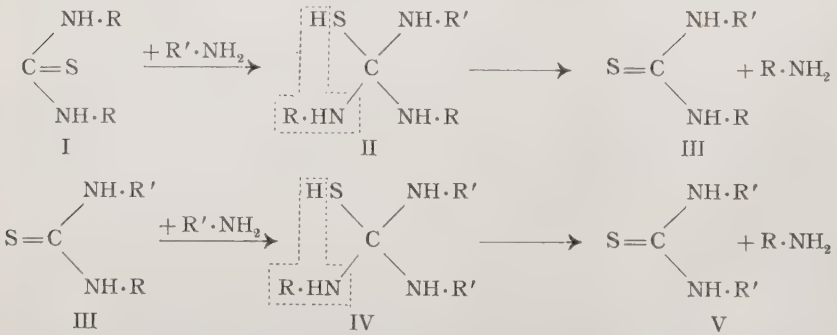
Zunächst addiert das Senföl 1 Molekel Thioharnstoff unter Bildung eines Dithioharnstoffs II über dessen Iso-Form I. Es bildet sich nun weiter die Iso-Form III, die nun an der gekennzeichneten Stelle gespalten wird, wobei der asymmetrische Thioharnstoff und das Senföl R · NCS gebildet werden (IV). Der asymmetrische Thioharnstoff kann nun mit der anderen Hälfte seines Moleküls in analoger Weise reagieren, wie aus den Formulierungen V und VI zu ersehen ist.

3. Aus Base und Schwefelkohlenstoff:



Während die Reaktionen 1 und 2 allgemeiner Anwendung fähig zu sein scheinen, kommt Reaktion 3 nur in Frage bei den Fällen, bei denen anscheinend Thioharnstoffe nicht beständig sind, wie an den von mir gebrachten Beispielen der Hydrochininbasen.

Der Radikalaustausch zwischen Thioharnstoff und Amin, wie beim Thiocarbanilid und Benzidin gezeigt wurde, könnte vermutlich folgenden Reaktionsablauf aufweisen:

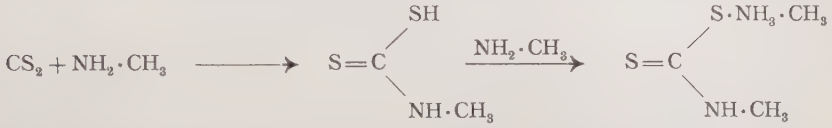


Zunächst wird an 1 Molekel Thioharnstoff 1 Molekül Base addiert unter Bildung eines Triamins II. Erfahrungsgemäß sind derartige Verbindungen unbeständig, so daß erneut 1 Molekül Base abgespalten wird unter Bildung eines asymmetrischen Thioharnstoffs III. Dieser Thioharnstoff reagiert nun weiter mit einem zweiten Molekül Base in analoger Weise über das Triamin IV, das in den symmetrischen Thioharnstoff V und ein Molekül Base gespalten wird.

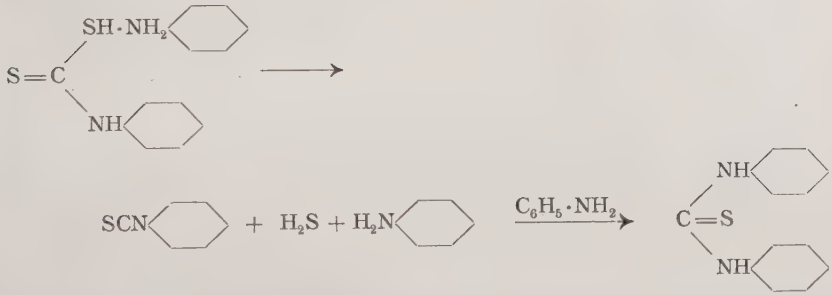
II. Thioharnstoffe.

Für die Darstellung der Carbodiimide besteht die einfachste Methode in der Entschwefelung der Thioharnstoffe, von denen die symmetrischen zumeist aus Base und Schwefelkohlenstoff in Alkohol erhalten werden. Als Katalysatoren werden hierbei verschiedentlich Ätzkali, Schwefel und Pyridin angewandt.

Während Ammoniak und die primären Amine der Fettreihe von Schwefelkohlenstoff unter Bildung von dithiocarbaminsauren Ammoniumsalzen addiert werden,



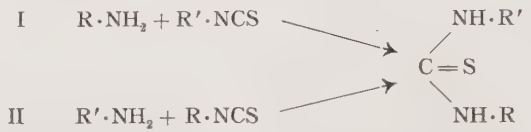
geht die Reaktion in der aromatischen Reihe weiter, und zwar so, daß das als erstes Produkt entstehende Dithiocarbamat unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff Phenylsenföl bildet, das seinerseits ein zweites Molekül Base zum Diarylthioharnstoff anlagert [11].



In der Fettreihe muß man das Dithiocarbamat zuerst mit einem Schwermetallsalz ($HgCl_2$, $FeCl_3$) destillieren, um zum Senföl zu gelangen.

Da die Senföle grundsätzlich die gleichen Additionsreaktionen zeigen wie die ihnen nahestehenden Isocyanate, gelangt man zu Thioharnstoffen äußerst einfach und in guter Ausbeute, wenn die Senföle mit primären Basen umgesetzt werden.

Auf diesem Wege erhält man sowohl symmetrische als auch asymmetrische Thioharnstoffe, bei letzteren ist er nur allein anwendbar. Es kommt noch hinzu, daß sich hiernach aliphatische sowie auch aromatische Thioharnstoffe gut darstellen lassen. Ferner gibt es bei der Darstellung asymmetrischer Thioharnstoffe zwei Möglichkeiten, indem einmal von der Base $R \cdot NH_2$ und dem Senföl $R' \cdot NCS$ und danach von der Base $R' \cdot NH_2$ und dem Senföl $R \cdot NCS$ ausgegangen wird.

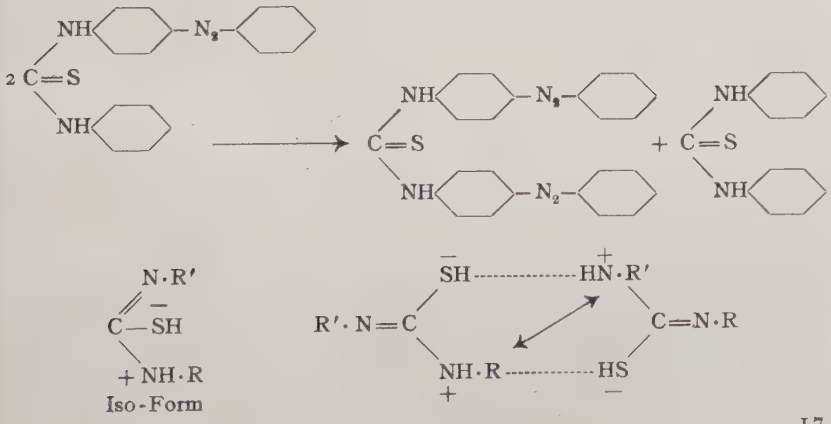


Die symmetrischen Thioharnstoffe, wie Dibenzyl-, Dicyclohexyl-, Dibornyl- und Dimenthylthioharnstoff, wurden aus den entsprechenden Basen und Schwefelkohlenstoff in siedendem Toluol dargestellt. Bisher hatte man für die ersten drei immer alkoholische Lösungen gewählt. Bei dem Dibornylthioharnstoff, der auch durch Erhitzen von Bornylamin-Rhodanid erhalten wurde[15], war die Ausbeute bei der Darstellung aus Bornylamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol nur gering[16]. Sie konnte bei der Verwendung von Toluol auf über 50% gebracht werden. Bei Dibenzyl- und Dicyclohexylthioharnstoff erreichten die Ausbeuten nahezu den theoretischen Wert. Die Rohprodukte wiesen ferner bei der Anwendung von Toluol ohne Zusatz eines Katalysators (KOH, S) einen hohen Reinheitsgrad auf, so daß sie ohne weiteres Umkristallisieren direkt verwendet werden konnten. Der Dimenthylthioharnstoff wurde zuerst von *v. Braun*[17] aus Menthylsenföl und Menthylamin erhalten. Da zu dieser Darstellung der Thioharnstoffe über die zugehörigen Senföle, die nach der Thiuramdisulfidmethode hergestellt wurden[17], mehrere Arbeitsgänge und viel Jod benötigt werden, wurde beim Menthylamin versucht, direkt mit Schwefelkohlenstoff in Toluol den Dimenthylthioharnstoff zu erhalten, was auch mit guter Ausbeute gelang. Der glatte Reaktionsverlauf bei der Verwendung von Toluol für die Darstellung der Thioharnstoffe dürfte nicht zuletzt auf die erhöhte Reaktionstemperatur gegenüber dem Alkohol zurückzuführen sein.

Die Darstellung der asymmetrischen Thioharnstoffe, wie N-Menthyl-N′-p-dimethylaminophenyl-, N-Bornyl-N′-p-dimethylaminophenyl-, N-Cyclohexyl-N′-p-dimethylaminophenyl- und N-Benzyl-N′-p-dimethylaminophenyl-thioharnstoff

gestaltete sich bei der Verwendung von p-Dimethylaminophenylsenföl und den zugehörigen Basen überaus einfach. Die Komponenten wurden zumeist in ätherischer Lösung zusammengegeben, worin die Thioharnstoffe zumeist schwer löslich sind. Bemerkenswert bei dieser Umsetzung ist die große Reaktionswärme, die mitunter so groß ist, daß der größte Teil des Lösungsmittels augenblicklich verdampft, wenn man nicht für rechtzeitige Kühlung sorgt. Der N-Menthyl-N′-phenyl-thioharnstoff, der aus Menthylamin und Phenylsenföl erhalten wurde, zeigte einen tieferen Schmelzpunkt (112—113°) als der von *v. Braun*[18] mit 135° angeführte, der den Thioharnstoff aus Menthylsenföl und Anilin darstellte.

Der Benzolazophenylthioharnstoff[19] wurde aus Aminoazobenzol und Phenylsenföl in ätherischer Lösung hergestellt. Es wurden bei ihm zwei Schmelzpunkte aufgefunden (158 und 168°), wogegen bisher nur der Schmelzpunkt von 169° angegeben wurde. Der Thioharnstoff zeigt ferner einige interessante Umlagerungen. So wurde beim Kochen der alkoholischen Lösung von Phenylsenföl und Aminoazobenzol Benzolazophenylthioharnstoff sowie auch Thiocarbamidazobenzol erhalten[19], während in Alkohol bei Raumtemperatur nur der asymmetrische Thioharnstoff isoliert wurde, wie durch eigene Versuche gleichfalls bestätigt werden konnte. Es wurde nun in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur ausschließlich Benzolazophenylthioharnstoff erhalten, ebenso wie beim Kochen von Aminoazobenzol und Phenylsenföl in Toluol und Benzol. Es muß also beim Kochen der alkoholischen Lösung der Komponenten eine Disproportionierung stattgefunden haben, wobei die symmetrischen Thioharnstoffe gebildet wurden, wie das folgende Reaktionsschema anzeigt:

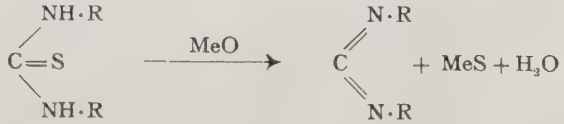


Zwei Moleküle des asymmetrischen Thioharnstoffs dürften in der Iso-Form miteinander ein Sechsringsystem ausbilden, wobei eine lockere Bindung zwischen den polaren Gruppen anzunehmen ist. Ein Austausch der Reste R und R′ könnte dann in der bezeichneten Weise erfolgen.

Es sollte demnach Benzolazophenylthioharnstoff beim Erhitzen in Alkohol gleichfalls symmetrischen Thioharnstoff bilden. Die Ausbeute an Thiocarbamidazobenzol erreichte jedoch niemals mehr als 50% der Theorie, auch bei Anwendung eines Überschusses von Aminoazobenzol. Wurde das Thiocarbamidazobenzol entfernt, so konnte durch Zugeben von Aminoazobenzol erneut symmetrischer Thioharnstoff nachgebildet werden. Auch in diesem Falle konnten nur 50% der theoretischen Menge des symmetrischen Thioharnstoffs gewonnen werden. Daher darf angenommen werden, daß die Disproportionierung zu einem Gleichgewicht führt, bei dem Benzolazophenylthioharnstoff und Thiocarbamidazobenzol in gleichen Mengen nebeneinander bestehen. Somit sollte die Bildung von asymmetrischem Thioharnstoff aus Thiocarbamidazobenzol auch möglich sein. So wurde beim Kochen einer Probe des symmetrischen Thioharnstoffs in Butanol nur wenig gelöst. Auf Zusatz von Anilin entstand dann sofort eine rote Lösung, die Benzolazophenylthioharnstoff enthielt.

III. Carbodiimide.

Als erstes Carbodiimid wurde von *Weith*[20] im Jahre 1874 das Carbodiphenylimid durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Diphenylthioharnstoff erhalten. Dies ist nun auch die einfachste praktisch anwendbare Methode zu ihrer Darstellung. Bereits *Weith*[21] verwendete für die Entschwefelung der Thioharnstoffe Quecksilberoxyd.



Da nun das bei dieser Umsetzung gebildete Wasser mit dem Carbodiimid weiter reagieren kann unter Bildung von Harnstoff und somit die Ausbeute an Imid verringert wird, setzte *Rotter*[22] als wasserbindendes Mittel Calciumchlorid zu. Ebenso verwendeten *E. Schmidt* und Mitarbeiter[23] als Trockenmittel wasserfreies

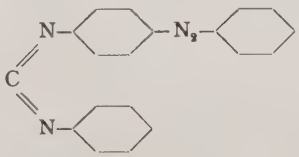
Natriumsulfat. *Overbeck*[24] ließ dann das Calciumchlorid ganz weg, da es nach seinen Beobachtungen die Ausbeute an Imid keinesfalls verbesserte. Er zog es vor, das Wasser durch Abdestillieren mit dem Lösungsmittel — Benzol, Toluol, Xylol — zu entfernen. Ferner versuchte *Overbeck*[24] das Quecksilberoxyd durch das billigere Bleioxyd zu ersetzen. Jedoch waren die Ausbeuten immer noch nicht befriedigend.

Dieser Mißstand wurde dann durch *Nerger*[25] behoben, der als Lösungsmittel für die Entschwefelung von aromatischen Thioharnstoffen Aceton wählte. Ferner gelang es ihm durch die Verwendung von Schwefel als Katalysator sowie eines hochdispersen Bleioxyds (Tegoglätte) die Ausbeuten an Carbodiimid auf 90 bis 100% zu bringen. Die erwähnten Autoren hatten zumeist aromatische Thioharnstoffe entschwefelt.

E. Schmidt und Mitarbeiter[23] haben dann für die Darstellung aliphatischer Carbodiimide eine sehr bequeme Methode entwickelt. Sie wählen für diesen Zweck Quecksilberoxyd, das bereits *Weith*[21] angewandt hat. Als Lösungsmittel empfehlen sie Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Entschwefelung wird bei Raumtemperatur ausgeführt und gestaltet sich somit recht einfach. Die Ausbeuten an Imid betragen hiernach 80—99%.

Beim Vergleich der Verfahren von *Nerger* und von *E. Schmidt* gelangt man zu interessanten Feststellungen. Zunächst lassen sich nach *Nerger* anscheinend nur aromatische Thioharnstoffe entschwefeln, während die Methode von *E. Schmidt* nur bei aliphatischen bzw. hydroaromatischen Thioharnstoffen anwendbar ist. So wurden von *Nerger*[25] Carbodiphenyl-, Carbo-ditolyl- und Carbo-di-(p-dimethylamino)-phenylimid hergestellt.

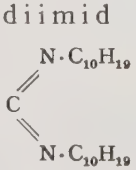
Nach der gleichen Methode ließ sich der Benzolazophenylthioharnstoff entschwefeln und ergab das Benzolazophenylcarbodiimid,



das durch seine hellrote Farbe auffällt. Es dürfte das erste farbige Carbodiimid sein. Die Farbigkeit ist durch die Azogruppe bedingt, da alle übrigen bisher bekannten Carbodiimide farblos sind. Die -Gruppierung wirkt nicht farbvertiefend. Um also farbige Carbodiimide zu erhalten, muß daher die eine Kompo-

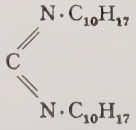
nente des Moleküls selbst Farbträger sein, wie am Beispiel des Benzolazophenylimids zu ersehen ist. Gleichfalls wurde versucht, den gelben 3-Nitrodiphenyl-thioharnstoff in Aceton mit Bleioxyd zu entschwefeln. Es wurde hierbei ein hellgelbes Harz erhalten, das als ein teilweises polymerisiertes Imid anzusehen ist, da die Co_2-Bestimmung (siehe Abschnitt VI) nur etwa 40—50% des berechneten Wertes ergab. Aus diesem Grunde wurde von der weiteren Untersuchung dieser Substanz abgesehen. Ferner wurde versucht, das Thiocarbamidazobenzol nach *Nerger* zu entschwefeln. Die Umsetzung verlief jedoch wegen der Schwerlöslichkeit des Thioharnstoffs zu träge, so daß auch hier das gewünschte Imid nicht erhalten wurde.

Es wurde nun versucht, den optisch aktiven Dimenthylthioharnstoff nach der Methode von *Nerger* zu entschwefeln. Es trat jedoch keine Umsetzung ein, so daß die Darstellung des Dimenthylimids auf diesem Wege nicht zum Ziel führte. In Pyridin mit Schwefel trat eine Schwarzfärbung des Bleioxyds ein, ein Zeichen dafür, daß die Entschwefelung in Pyridin durchführbar ist. Zunächst wurde auf diesen Weg verzichtet, da die Methode von *E. Schmidt* brauchbare Ergebnisse zeitigte. Der Dimenthylthioharnstoff ließ sich hiernach vollkommen normal entschwefeln. Das Dimenthylcarbodiimid



ist eine farblose, ölige Flüssigkeit. Wie die Ausgangssubstanz, der Dimenthylthioharnstoff, so ist das Dimenthylimid gleichfalls optisch aktiv.

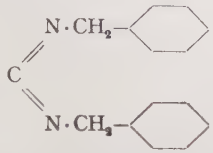
In gleicher Weise wurde auch der Dibornylthioharnstoff entschwefelt. Das Dibornylcarbodiimid



ist im Gegensatz zum Dimenthylimid fest und ließ sich aus Alkohol gut umkristallisieren. Bemerkenswert ist der hohe Schmelzpunkt dieses Körpers, der bei 229—231° liegt und somit den Schmelzpunkt des zugehörigen Thioharnstoffs um 2—3° übertrifft. Es wurde daher vermutet, daß hier ein Polymeres vorliegen könnte. Die Molekulargewichtsbestimmung nach *Beckmann* in

Benzol ergab jedoch, daß das hochschmelzende Dibornylcarbodiimid monomer ist.

Analog wurde das Dibenzylimid erhalten.



Das Imid ist eine farblose, ölige Flüssigkeit. An der Luft färbt sich das Dibenzylimid schwach gelb, während eine eingeschmolzene Probe farblos blieb. Ferner kommt hinzu, daß sich das Imid beim Aufbewahren allmählich polymerisiert. Beim Dibenzylimid wurde weiter eine bimolekulare Form gefunden, und zwar blieb bei der Destillation eines größeren Ansatzes von Imid ein brauner harziger Kolbenrückstand. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden nahezu farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 102—103° erhalten. Es wurde eine polymere Form des Dibenzylimids vermutet, da die N-Bestimmung den Wert des Dibenzylimids ergab. Die Aufklärung wurde durch das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung gegeben. Der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zufolge ist der kristallisierte Körper als bimolekular aufzufassen, während nach *Rast* in Campher ein Wert erhalten wurde, der zwischen der monomeren und der dimeren Form lag. Es war daher anzunehmen, daß in Campher bei etwa 178° eine teilweise Spaltung der dimeren Form stattgefunden hatte. In diesem Falle sollte also die Campherlösung des Imids in Dioxan mit wasserfreier Oxalsäure eine Gasentwicklung geben durch die Gegenwart der gebildeten monomeren Form, während die dimere bei Raumtemperatur die Oxalsäure nicht anhydrisiert. Tatsächlich wurden in diesem Falle Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entwickelt, so daß hierdurch die Spaltung des dimeren Dibenzylimids bewiesen werden konnte. Erhitzte man das dimere Imid nun in Dioxan, so wurde es gleichfalls teilweise depolymerisiert und gab danach mit Oxalsäure eine Gasentwicklung. Die Struktur des dimeren Imids sei später besprochen.

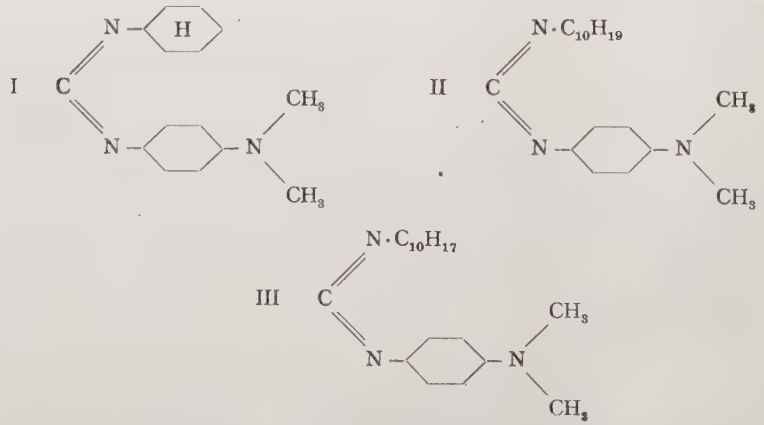
Die Darstellung des Dicyclohexylimids erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von *E. Schmidt*[26]. Hiernach erhält man das Imid zunächst in flüssiger Form, das bei Raumtemperatur bald erstarrt. Der bisher von *E. Schmidt* nicht angegebene Schmelzpunkt wurde bei 29—30° gefunden.

Da nun festgestellt wurde, daß das Dimenthyl- und das Dibornylimid mit Carbonsäuren häufig nicht in der gewünschten Weise unter Ureidbildung reagierten (vgl. Abschnitt IV), mußte

versucht werden, anderweitig optisch aktive Carbodiimide zu erhalten. Beim Carbo-di-p-dimethylaminophenylimid war nun die Ureidbildung in hohem Grade durch die eingangs bezeichneten Autoren festgestellt worden. Es lag also nahe, ein Carbodiimid herzustellen, dessen Molekül die p-Dimethylaminophenylgruppe enthielt. Ferner mußte eine optisch aktive Komponente enthalten sein. Es war somit die Darstellung asymmetrischer Carbodiimide gegeben, von denen bekannt war, daß sie durchaus haltbare Verbindungen sind. Die Darstellung der entsprechenden Thioharnstoffe bereitete keine Schwierigkeiten, wie bereits bei der Darstellung der Thioharnstoffe besprochen wurde.

Da sich das Dimenthyl- und Dibornylimid bei der Umsetzung mit Carbonsäuren im wesentlichen wie das Dicyclohexylimid verhielten, wurde zunächst als Testsubstanz das Cyclohexyl-p-dimethylaminophenyl-carbodiimid (I) hergestellt, das erwartungsgemäß mit Carbonsäuren Ureide bildete.

Nun wurden das Menthyl-p-dimethylaminophenyl- (II) und das Bornyl-p-dimenthylaminophenyl-carbodiimid (III) (hinfort basisches Menthyl- und basisches Bornylimid) ebenso wie das basische Cyclohexylimid nach der Methode von *E. Schmidt* dargestellt.



Das basische Menthyl- und das basische Bornylimid zeigen optische Aktivität, da sie den optisch aktiven Menthyl- bzw. Bornylrest enthalten. Die asymmetrischen Carbodiimide sind durchaus beständige Verbindungen, die sogar bei höherer Temperatur keine Disproportionierung erleiden (ca. 200° im Hoch-Vakuum). Diese Beständigkeit dürfte wahrscheinlich auf den Mangel an disponiblem Wasserstoff im Imidsystem zurückzuführen sein.

Von den dargestellten Carbodiimiden zeichnen sich das Dimenthyl-, Dibornyl-, basisches Menthyl- und das basische Bornylimid durch optische Aktivität aus, und zwar ist diese etwas geringer als bei den entsprechenden Thioharnstoffen. Hingegen sind die Drehwerte wiederum etwas größer als bei den entsprechenden Harnstoffen. Diese Betrachtungen gelten nur für Derivate, die den Menthylrest enthalten. Die Verbindungen der Bornylreihe geben dagegen nicht den richtigen Wert an, da das als Ausgangssubstanz verwendete Bornylamin-Hydrochlorid eine Drehung von $-5{,}3^{\circ}$ aufwies, während dem d-Bornylamin-Hydrochlorid der Wert $\alpha = +22{,}7^{\circ}$ zukommen sollte[27]. Es muß daher angenommen werden, daß das Bornylamin-Hydrochlorid ein Gemenge von optischen Isomeren enthielt, wie es zumeist bei der Reduktion von Campheroxim erhalten wird[28].

Zur Übersicht seien die Werte angeführt:

Substanz	$[\alpha]$	Lösungsmittel
Menthonoxim*)	$-39{,}6^{\circ}$	absoluter Alkohol
Menthylamin-HCl*)	$-45{,}6^{\circ}$	$CHCl_3$
Dimenthylthioharnstoff	$-125{,}6^{\circ}$	Alkohol
Dimenthylharnstoff	$-97{,}5^{\circ}$	„
Dimenthylimid	$-101{,}4^{\circ}$	$CHCl_3$
Basischer Menthylthioharnstoff	$-80{,}3^{\circ}$	„
Basischer Menthylharnstoff	$-62{,}9^{\circ}$	„
Basisches Menthylimid	$-70{,}3^{\circ}$	„
d-Bornylamin-HCl*)	$+22{,}7^{\circ}$	absoluter Alkohol
Neobornylamin-HCl*)	$-44{,}2^{\circ}$	Alkohol
Bornylamin-HCl	$-5{,}3^{\circ}$!	„
Dibornylthioharnstoff	$-19{,}3^{\circ}$	$CHCl_3$
Dibornylharnstoff*)	$+32{,}12^{\circ}$	„
Dibornylimid	$-4{,}8^{\circ}$	„
Basischer Bornylthioharnstoff	$-11{,}1^{\circ}$	„
Basisches Bornylimid	$-11{,}9^{\circ}$	„

Die dargestellten Carbodiimide sind farblose Verbindungen mit Ausnahme des Benzolazophenylimids, dem eine hellrote Eigenfarbe zukommt. Die schwache Gelbfärbung des basischen Bornyl- und basischen Cyclohexylimids dürfte auf geringe Autoxydation der Dimethylamino-Gruppe zurückzuführen sein, die bei den Siedetemperaturen von ca. 200° schwer zu vermeiden ist. Diese schwache Gelbfärbung des Imids zeigt auch das basische Menthylimid. Jedoch erhält man hier durch Umkristallisieren aus Äther

*) Die gezeichneten Drehwerte wurden der Literatur entnommen.

farblose Kristallblättchen. Es bestätigt sich also, daß die schwache Gelbfärbung der asymmetrischen basischen Imide nicht auf einer Eigenfarbe beruht. Wenn also ein Imid farbig sein soll, so muß es eine farbtragende Komponente enthalten, wie am Benzolazophenylimid gezeigt wurde.

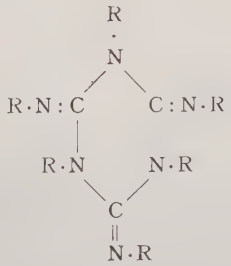
Das Dimenthyl-, Dibenzyl- und das basische Cyclohexylcarbodiimid sind farblose, ölige Flüssigkeiten, die auch in einer Eis-Kochsalz-Mischung nicht zur Kristallisation zu bringen sind. Die anderen Imide zeigen zumeist Schmelzpunkte unter 100°, wie das Ditolyl- und das basische Imid. Bei fast sämtlichen Carbodiimiden beobachtet man ein Schmelzpunktsintervall von 2—4°, so daß keines einen scharfen Schmelzpunkt zeigt. Man findet daher zuweilen in der Literatur recht schwankende Angaben über die Schmelzpunkte der Carbodiimide. Auffallend hoch liegt der Schmelzpunkt des Dibornylimids (229—231°), der so um einige Grad höher ist als der des zugehörigen Dibornylthioharnstoffs (228°). Es wurde daher vermutet, daß hier gleichfalls eine polymere Form vorliegen könnte. Diese Annahme wurde durch die Molekulargewichtsbestimmung aufgeklärt, deren Wert für die monomere Form entschied. Die Siedepunkte der dargestellten Carbodiimide wurden zumeist im Vakuum bestimmt. Die Werte lagen bei etwa 200°. Es ist bemerkenswert, daß die Carbodiimide äußerst beständige Verbindungen sind, die sich bei diesen hohen Temperaturen ohne Zersetzung destillieren lassen. Dies gilt insbesondere für die asymmetrischen Carbodiimide, bei denen man wegen ihres Molekülbaus eine Umlagerung hätte erwarten können. Jedoch scheint bei den Carbodiimiden eine Disproportionierung wie beim Benzolazophenylthioharnstoff nicht stattzufinden, da die Carbodiimide über keine disponiblen H-Atome verfügen, die anscheinend bei dieser Umlagerung notwendig sind.

Die Haltbarkeit wird bei einigen Carbodiimiden durch ihre Neigung zur Polymerisation eingeschränkt, die teilweise auf ihre große Reaktionsfähigkeit zurückzuführen sein dürfte. Die Konstitution mag hierbei auch eine gewisse Rolle spielen. So wurden von *E. Schmidt* und Mitarbeitern[23] eine Reihe aliphatischer symmetrischer sowie asymmetrischer Carbodiimide hergestellt, bei denen keine Polymerisation beobachtet wurde. Dagegen sind bei den aromatischen Carbodiimiden mehrfach polymere Formen beobachtet worden.

Die Polymerisationsfähigkeit der Carbodiimide ist nun recht verschieden. Am leichtesten scheint sich das Carbo-di-p-jodphenyl-imid[29], fast gar nicht das Carbo-di-pyridylimid[29] umzuwandeln. Ferner kennt man Polymere vom Carbodiphenyl-, Carboditolyl- und dem Carbo-di-p-dimethylaminophenyl-imid.

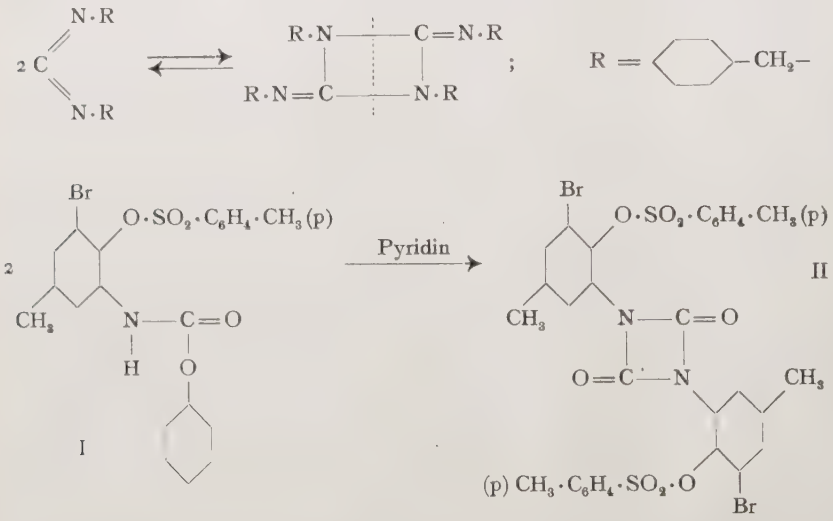
Mit Ausnahme des Carbodipyridylimids polymerisieren sich die genannten Carbodiimide gerade am leichtesten in Lösungsmitteln. An erster Stelle stehen hier die Alkohole. Aus diesem Grunde kann man die Umsetzung der Carbodiimide mit Carbonsäuren zu Ureiden in Alkohol nicht empfehlen. Ferner wird die Polymerisation durch oberflächenaktive Stoffe begünstigt[25].

Das Carbodiphenylimid, das man zunächst als eine sirupöse Flüssigkeit erhält, wandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure und auch beim Stehen in Benzol-Lösung in eine porzellanartige später kristalline Masse einer polymeren Verbindung um, die bei 160—161° schmilzt[25]. Sie wird als β-Form bezeichnet und geht nach längerem Erhitzen auf 110° allmählich in die ölige monomere Form über. Sie verhält sich somit wie eine hoch-polymere, depolymerisierbare Verbindung. Die β-Form soll nach Untersuchungen von *Schall*[30] eine trimere Modifikation sein. Außerdem ist noch ein weiteres Polymeres vom Schmelzpunkt 196° bekannt, das bei der Einwirkung verschiedener Phenole auf Carbodiphenylimid als Nebenprodukt entsteht[31]. Es kristallisiert in wasserhellen Nadeln oder Säulen und zeigt deutlich basische Eigenschaften. Die Zusammensetzung ist gleich der des Carbodiphenylimids, jedoch besizt dieser Körper das dreifache Molekulargewicht. Im Gegensatz zur β-Modifikation ist diese Substanz leicht in Benzol, Aceton und Chloroform löslich. Sie läßt sich auch nicht in die monomere Form zurückverwandeln. Wahrscheinlich liegt hier ein ringförmiges Polymerisationsprodukt von der Bauart der Melamine vor.



Das Carboditolylimid tritt gleichfalls in zwei Formen auf. Die monomere Verbindung schmilzt bei 56°, wogegen die polymere, mikrokristalline Modifikation einen Schmelzpunkt von 148—149° besitzt. Beim Destillieren im Vakuum geht die letztere in die monomere Form über. Die polymere Modifikation ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, sie entsteht beim Stehenlassen der monomeren Form, besonders leicht in der Lösung von Petroläther. Die Konstitution sei später erörtert (siehe Abschnitt VI).

Von den dargestellten Carbodiimiden sind das Dimenthyl-, Dibornyl-, basisches Menthyl-, basisches Bornyl-, basisches Cyclohexyl- und das Benzolazophenylimid durchaus beständige Verbindungen, bei denen keine Neigung zur Polymerisation beobachtet wurde. Das Dibenzylimid hingegen zeigt nur begrenzte Haltbarkeit. Zunächst tritt beim Stehen an der Luft nach einigen Stunden schwache Gelbfärbung ein. Nach mehreren Tagen bereits entsteht ein flockiges, gallertiges Produkt, das als ein Polymeres anzusehen ist. Ferner wurde eine kristalline dimere Form vom Schmelzpunkt 102—103° erhalten, wie bereits früher ausgeführt wurde. Dem dimeren Dibenzylimid könnte man folgende Konstitution zuteilen:



Bei diesem Vierringsystem wäre eine ähnliche Struktur wie bei den Uretidonen gegeben[32], die man erhält, wenn man p-Toluolsulfonsäure-(2-carbo-phenoxyamino-4-methyl-6-bromphenyl)-ester (I) mit heißem Pyridin behandelt. Unter Phenolabspaltung bildet sich hierbei ein Kondensationsprodukt, das für 1, 3-Di-[3-methyl-5-brom-6-(p-toluolsulfonyloxyd)-phenyl]-uretidon (II) gehalten wird. Das dimere Imid wäre demnach als N, N'-Dibenzyl-uretidon-dibenzylimid zu bezeichnen (sollte basisch sein).

Die Konstitution des dimeren Imids in der oben angeführten Form würde die leichte Depolymerisierbarkeit in der Hitze gut

erklären. Eine Spaltung könnte in der durch Striche angegebenen Weise erfolgen.

Im folgenden sei eine kurze, tabellarische Übersicht über die Haupteigenschaften der von mir dargestellten Carbodiimide gegeben:

Imid	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Farbe	Löslichkeit	Polymere	Haltbarkeit
Dimenthylimid	14 mm 213–215°	Flüssig	Farblos	gut löslich in allen organischen Lösungen	—	Beständig
Dibornylimid	—	229–231°	„	„	—	„
Basisches Menthylimid	0,12 mm 214°	50–52°	„	„	—	„
Basisches Bornylimid	0,12 mm 203–204°	31–34°	„	„	—	„
Dibenzylimid Monomer	18 mm 208–210°	Flüssig	„	„	Polymerisation	Nur wenige Tage beständig
Dibenzylimid Dimer	—	102–103°	„	„	Dimere Form	Beständig
Basisches Cyclohexylimid	0,06 mm 175–176°	Flüssig	„	„	—	„
Benzol-azophenylimid	—	60–64°	Hellrot	„	—	„

IV. Carbodiimide und Carbonsäuren.

Die Umsetzung der Carbodiimide mit Carbonsäuren hat für die Identifizierung der Carbonsäuren, wie anfangs erwähnt wurde, ein gewisses Interesse erlangt. Es ist nun gezeigt worden, daß die Carbodiimide grundsätzlich nach zwei Richtungen mit Carbonsäuren reagieren können:

1. Unter Addition eines Mol. Säure zu N-acyl-N, N′-disubstituierten Harnstoffen (Monoureide).

2. Unter Bildung von Säureanhydriden und disubstituierten Harnstoffen:

Die Anlagerung von Carbonsäuren an Carbodiphenylimid unter Bildung von Monoureiden ist zuerst von *Schall*[33] bei der Essig-, Benzoe- und Thiobenzoesäure beobachtet worden. Trotz des anscheinend glatten Verlaufes der Reaktion hat sie zunächst keine Beachtung als Hilfsmittel zur Kennzeichnung von Carbonsäuren gefunden, obwohl *M. Busch*[34] später das Verhalten der drei Aminobenzoesäuren und der Phthalsäure studierte. Da diese Reaktion infolge der großen Reaktionsfähigkeit der Carbodiimide schon bei mäßiger Temperatur vor sich geht, schien sie geeignet, auch empfindliche Säuren zu kennzeichnen, zumal der Übergang in ein Ureid ein hohes Kristallisationsvermögen, verbunden mit einer Erhöhung des Schmelzpunktes, bezogen auf die zugrunde liegende Säure, erwarten ließ.

Diese Erwartungen veranlaßten eine Reihe von Autoren, die Reaktion von *Schall* zu erweitern. So prüfte *Lüscher* (Dissertation Bern) die Anwendungsfähigkeit von Carbodiphenyl-, Carboditolyl- und Carbodinaphthyl-imid. Beim Carbodiphenylimid konnte er zeigen, daß bei der Stearinsäure und Ölsäure nur eine geringe Erhöhung des Schmelzpunktes des Ureides gegenüber der Säure eingetreten war. Auch war das Carbodiphenylimid infolge seiner geringen Haltbarkeit durch Polymerisation als Reagens wenig geeignet. Dagegen ergab das Carboditolylimid immerhin Schmelzpunktsdifferenzen von 30—40° gegenüber dem Schmelzpunkt der reinen Säure. Ähnlich verhielt sich das Carbo-di-β-naphthyl-imid. Dieser Betrag von 30—40° reicht jedoch nicht aus, um auch die tiefschmelzenden Säuren, wie etwa Leinölsäure und Linolensäure und andere in Derivate von genügend hohem Schmelzpunkt zu verwandeln, der für ihre Charakterisierung günstig ist.

H. E. Meyer (Dissertation Bern) versuchte nun diesem Übelstand dadurch abzuhelfen, indem er das Carbo-di-p-bromphenylimid und das Carbo-di-p-jodphenyl-imid sowie das basische Carbo-di-α-pyridyl-imid auf ihr Verhalten gegenüber Carbonsäuren untersuchte. Die halogensubstituierten Carbodiimide wären vom analytischen Standpunkt aus zu begrüßen gewesen. Das Carbo-di-p-bromphenyl- und das Carbo-di-p-jodphenyl-

imid ergaben zwar beträchtliche Schmelzpunktserhöhungen, aber die Darstellung der Ureide zeigte außer praktischen Schwierigkeiten eine noch viel größere Tendenz zur Bildung der Harnstoffe, wie besonders bei der Leinölsäure, Linolensäure und Ricinolsäure beobachtet wurde, die quantitativ Harnstoff ergaben. Somit mußten die halogenhaltigen Carbodiimide für die Umsetzung der Carbonsäuren zu Ureiden ausscheiden. Das leicht zugängliche Carbo-di-α-pyridyl-imid war wiederum so reaktionsträge, daß erst bei Temperaturen von 180—200° die Bildung des monoacylierten Harnstoffs eintrat, der sich aber analog wie bei den anderen Ureiden bei dieser Temperatur sofort in das Säurepyridid und das α-Pyridylisocyanat zersetzte.

Overbeck (Dissertation Bern) untersuchte darauf die Anwendbarkeit von Carbo-di-p-dimethylaminophenyl-imid (basisches Imid). Das basische Imid ist nach den bisherigen Erfahrungen den früher beschriebenen Carbodiimiden überlegen. Es ist vor allem in festem Zustande haltbar, während sich die neutralen Carbodiimide auch in kristallisierter Form langsam polymerisieren. Ferner ist die Anhydrisierungsneigung, d. h. die unmittelbare Bildung von Harnstoff und Säureanhydrid, sehr gering. Die Überführung von Carbonsäuren in basische Ureide ermöglicht weiterhin eine Trennung von Begleitsubstanzen, falls die Schwerlöslichkeit allein nicht genügt, durch Umwandlung in Salze. Gleichzeitig lassen sie sich hierdurch weiter charakterisieren (Pikrate). Die Schmelzpunktserhöhung der basischen Ureide gegenüber den Säuren ist recht hoch, so daß auch tief schmelzende Säuren, wie Ricinolsäure, Ölsäure usw., in hochschmelzende Derivate übergeführt werden können. Schließlich sind die basischen Ureide im Gegensatz zu den nicht basischen sehr leicht durch Erwärmen mit Mineralsäure oder noch besser durch alkoholische Kalilauge verseifbar, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, die Säuren aus dem Ureid zu regenerieren. Ferner lassen sich die basischen Ureide zur Konstitutionsermittlung α, β-ungesättigter Säuren verwenden, die in diesem Falle farbige Ureide liefern, wie durch eingehende Untersuchungen von *Röttger*[4] nachgewiesen wurde.

Läßt sich die Ureidbildung somit gut zur Kennzeichnung von Carbonsäuren verwenden, so wurde gezeigt, daß die Anhydridbildung von der Natur des Carbodiimids und der Säure, außerdem von der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängig ist, so daß nicht alle Carbodiimide zur Bildung acylierter Harnstoffe und damit zur Charakterisierung von Carbonsäuren gleich gut geeignet sind. Es wurde bereits erwähnt, daß das Carbo-di-p-bromphenyl- und das Carbo-di-p-jodphenyl-imid mit einigen Säuren quanti-

tativ Harnstoff geben und somit der Anhydridbildung zuneigen. Beim Dicyclohexyl-, Dimenthyl-, Dibornyl- und Dibenzylimid finden wir diese Reaktionsweise in noch viel stärkerem Maße.

Für diese Untersuchungen schien das Dicyclohexylimid wegen seiner leichten Zugänglichkeit und der Schwerlöslichkeit seines zugehörigen Harnstoffs besonders geeignet. Hatten *E. Schmidt* und Mitarbeiter[35] mehrfach behauptet, daß das Dicyclohexylimid bei der Entsäuerung von Ölen und Fetten Ureide bildete, so konnte gezeigt werden, daß unter den gegebenen Bedingungen sich ausschließlich Dicyclohexylharnstoff gebildet hatte. Da schon früher beobachtet wurde[36], daß die Anhydridbildung nicht nur von der Natur des Imids und der Carbonsäure, sondern auch von der Umsetzungstemperatur und dem Lösungsmittel abhängig ist, wurde versucht auch das Dicyclohexylimid in Ureide überzuführen, mit dem Ergebnis, daß auch für dieses Imid die Reaktionsbedingungen weitgehend für die Umsetzungsrichtung maßgebend sind.

So neigt Benzoesäure unter den gleichen Bedingungen mehr der Ureidbildung zu als die aliphatischen Säuren, wie Buttersäure und Stearinsäure.

Die Ureidbildung ist innerhalb jeder Säuregruppe begünstigt durch höhere Temperatur.

Schließlich ist die Natur des Lösungsmittels von wesentlichem Einfluß, unter denen besonders Pyridin aber auch Alkohole die Ureidbildung fördern. Die Wirkung des Pyridins war schon früher festgestellt und nutzbar gemacht worden[37]. Die Anwendung von Alkoholen ist praktisch nur beim Dicyclohexyl-imid möglich, da dieses im Gegensatz zu den aromatischen Carbodiimiden[38] von Alkoholen auch bei mehrstündigem Sieden nicht verändert wird.

So gelang es durch Anwendung höherer Temperatur und von Pyridin oder Alkoholen als Lösungsmittel, die Ureidbildung in einigen Fällen zur Hauptreaktion zu machen und die Benzoesäure-, Buttersäure- und Stearinsäureureide des Dicyclohexylharnstoffs zu gewinnen, während die bei den aromatischen Carbodiimiden üblicherweise angewandte Arbeitsmethode zur Darstellung von Ureiden in Äther, Benzol und Aceton, aber auch in Petroläther und Hexahydrobenzol sowie ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur fast ausschließlich zur Anhydridbildung führte, besonders bei Verwendung von Fettsäuren. Diese Reaktionsweise des Dicyclohexylimids konnte in einigen Fällen auch zur Darstellung von Säureanhydriden benutzt werden. Es wurden so das Buttersäure-, Stearinsäure- und das Benzoesäureanhydrid hergestellt (vgl. Abschnitt V).

Die leicht anhydrisierbaren Carbonsäuren von der Oxal- bis zur Glutarsäure geben mit Tolylimid und basischem Imid nur unvollkommen die entsprechenden Ureide. Sie bilden hauptsächlich Harnstoff, wie durch Untersuchungen von *Lindlar* (Dissertation Bern) festgestellt wurde.

Die Anhydridbildung bei den Dicarbonsäuren und dem Dicyclohexylimid ist noch ausgeprägter als bei den oben erwähnten Carbodiimiden, so daß hier kaum Ureide zu erwarten sind. Das Verhalten der Carbodiimide gegenüber Oxal- und Ameisensäure wird später noch eingehend erörtert werden (vgl. Abschnitt VI).

Wurden so die Reaktionsbedingungen zwischen Carbodiimiden und Carbonsäuren in Abhängigkeit von der Konstitution des Imids und der Säure, sowie Temperatur und Lösungsmittel erforscht, so liegen keine Beobachtungen über die Konzentrationsverhältnisse dieser Umsetzungen vor. Es ist jedoch anzunehmen, daß sie gleichfalls in gewissem Grade mitspielen.

Von den dargestellten Imiden verhalten sich das Dimenthyl-, Dibornyl- und das Dibenzylimid ähnlich wie das Dicyclohexylimid, indem sie stark der Anhydridbildung zuneigen.

Vom Dimenthylimid konnten bisher in keinem Falle Ureide erhalten werden. Selbst bei Ansätzen in Pyridin und Alkohol wurden nur viscose Produkte erhalten, aus denen in keiner Weise ein Ureid zu gewinnen war, obwohl sich mit Oxalsäure in Dioxan freies Imid nicht mehr nachweisen ließ und somit eine Umsetzung stattgefunden haben müßte. Bei der Umsetzung des Dimenthylimids mit Benzoesäure in Alkohol sowie Äther und Pyridin wurden nahezu 70% der theoretisch möglichen Menge Harnstoff gefunden, so daß man annehmen muß, daß das Dimenthylimid in noch stärkerem Maße als das Dicyclohexylimid anhydrisierend wirkt. Die Isolierung von Ureiden des Dimenthylimids ist ferner erschwert durch die geringe Kristallisationsfreudigkeit, die sämtlichen Menthylderivaten zukommt. Die Löslichkeit der Ureide ist nun zumeist größer als die der entsprechenden Harnstoffe, so daß geringe Aussicht besteht, die Ureide des Dimenthylimids zu erhalten. Die leicht anhydrisierbaren Säuren, wie Oxal-, Bernstein-, Diphen- und Ameisensäure, gaben mit Dimenthylimid fast quantitativ Harnstoff. Die Umsetzung mit Oxalsäure wurde zur Bestimmung des Reinheitsgrades des Imids ausgewertet. Bei der Diphensäure konnte das Diphensäureanhydrid isoliert werden. Essigsäure, Ölsäure und Nonylsäure gaben ohne Lösungsmittel mit Dimenthylimid quantitativ Harnstoff. Dagegen konnte bei der Stearinsäure in Äther und Ligroin auch bei längerem Kochen keine Umsetzung beobachtet werden.

Das Dibornylimid gab mit Eisessig in Petroläther quantitativ Harnstoff, ebenso wurde Oxalsäure unter lebhafter Gasentwicklung anhydrisiert (CO und CO_2). Als einziges Ureid konnte das der Benzoesäure in Pyridin und Alkohol gewonnen werden.

Das Dibenzylimid gab mit Essigsäure nahezu quantitativ Dibenzylharnstoff. In gleicher Weise reagierte das Imid mit Nonylsäure ohne Lösungsmittel. Die Oxalsäure wurde wie beim Dibornylimid unter reger Gasentwicklung zersetzt. Diese Umsetzung wurde zur quantitativen Bestimmung des Imids ausgewertet. Das Monoureid der Benzoesäure wurde in Alkohol neben wenig Harnstoff erhalten. In heißem Pyridin war die Ureidbildung die bevorzugte Reaktion. Es wurde fast ausschließlich das Benzoesäureureid isoliert, während der Dibenzylharnstoff nicht beobachtet wurde.

Das hellrote Benzolazophenylimid reagierte mit Benzoesäure und Zimtsäure in ätherischer Lösung unter Ureidbildung. Anscheinend verläuft die Umsetzung etwas träger als bei den bekannten Carbodiimiden, wie z. B. dem Ditolylimid. So konnte bei der Palmitinsäure nach mehrstündigem Kochen in Äther keine Reaktion beobachtet werden. Die Ureide des Benzolazophenylimids erweckten wegen ihrer Farbigkeit ein gewisses Interesse. Doch scheinen nach den bisherigen Untersuchungen keine Farbeffekte aufzutreten, wie sie beim basischen Imid aufgefunden wurden[4]. Das Benzoesäure- und Zimtsäureureid besitzen nämlich die gleiche Farbtiefe. Sie sind gelborange und zeigen gegenüber dem Imid eine geringe Farbaufhellung.

Es wurde bereits erwähnt, daß versucht wurde, die ureidbildenden Eigenschaften des basischen Imids mit einer optisch aktiven Komponente zu verbinden, um zu optisch aktiven Carbodiimiden zu gelangen, die gleichfalls Ureide zu bilden imstande sind. War dieses Ziel beim optisch aktiven Dimenthyl- und Dibornylimid nicht erreicht, da diese Carbodiimide der Anhydridbildung zuneigen, so wurden die asymmetrisch basischen Carbodiimide auf ihr Verhalten gegenüber Carbonsäuren geprüft.

Als Testsubstanz wurde zunächst das basische Cyclohexylimid untersucht. So wurden von der Croton-, Stearin-, α-Brompropion-, α-Brombutter-, Benzoesäure und Zimtsäure zumeist in ätherischer Lösung die entsprechenden Ureide erhalten, nur das Stearinsäureureid wurde aus Pyridin gewonnen. Ameisen- und Oxalsäure wurden anhydrisiert wie bei den übrigen Carbodiimiden. Von der Acrylsäure wurde in Alkohol sowie ohne Lösungsmittel nur Harnstoff erhalten. Ein interessantes Verhalten zeigten die Halogenfettsäuren gegenüber dem basischen Cyclohexylimid. Gab die α-Brompropionsäure ausschließlich das

gestellt, danach abgesaugt und mit eiskaltem Äther nachgewaschen. Es wurden 10,3 g weißer, feinkristalliner Thioharnstoff erhalten. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit Petroläther versetzt, wobei eine zweite Fraktion von 2,3 g gewonnen wurde. Die Gesamtausbeute betrug 12,6 g, das sind 87% der Theorie. Der Thioharnstoff ist sehr leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Methanol, Alkohol, Aceton, Dioxan, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Eine Probe wurde aus wäßrigem Methanol umkristallisiert. Schöne, farblose Stäbchen, die sich zu Blättchen zusammenlagerten. Die Substanz schmolz bei 149—150°.

$C_{19}H_{31}N_3S$ (333,30). Ber.: S 9,62%.
Gef.: S 9,64%.

$[\alpha]_D$: −80,3° (0,1120 g in 10 ccm Chloroform).

8. N-l-Menthyl-N′-phenyl-thioharnstoff.

1,4 g Menthylaminhydrochlorid wurden im Scheidetrichter in wenig Wasser gelöst und darauf mit 20%iger Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich das Menthylamin als farbloses Öl abschied. Die freie Base wurde danach mit 20 ccm Äther extrahiert und einige Stunden mit festem Ätzkali getrocknet. Die ätherische Lösung wurde nun dekantiert und mit 1 g Phenylsenföl versetzt. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich aus der klaren Lösung kleine Kristalle abgeschieden. Die Lösung wurde nun im Vakuum eingeengt, wobei ein farbloses Öl erhalten wurde, das nach etwa 2 Stunden zu einem weißen Kristallbrei erstarrte. Es wurde mit wenig Petroläther versetzt und danach abgesaugt. Es konnten 1,9 g Thioharnstoff isoliert werden vom Schmelzpunkt 110°. Eine Probe wurde aus Methanol umkristallisiert. Kompakte Kristalle vom Schmelzpunkt 112—113°. Der Thioharnstoff ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, ferner ist er wenig kristallisationsfreudig. Eine Reinigung wurde auch durch Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther erzielt. Der Schmelzpunkt ist niedriger als für den Menthyl-phenyl-thioharnstoff in der Literatur angegeben wird (nach *v. Braun* 135° für den Thioharnstoff aus Anilin und Menthylsenföl).

$C_{17}H_{26}N_2S$ (290,26). Ber.: S 11,05%.
Gef.: S 10,92%.

9. N-Bornyl-N′-p-dimethylaminophenyl-thioharnstoff.

20 g Bornylaminhydrochlorid wurden in einem Scheidetrichter in 170 ccm Wasser gelöst. Danach wurden 30 ccm 20%iger Natronlauge zugegeben, wobei das Bornylamin als käsiger weißer Niederschlag ausgefällt wurde. Die Base wurde nun mit 150 ccm Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde einige Stunden mit Ätzkali getrocknet und dann filtriert. Hierauf wurden 18 g p-Dimethylaminophenylsenföl zugegeben (Ber.: 18,7 g), die unter leichtem Erwärmen gelöst wurden. Es wurde eine schwach gelbe Lösung erhalten, die wegen der starken Selbsterwärmung sofort auf Eis gestellt werden mußte. Nach wenigen Minuten schied sich bereits der Thioharnstoff ab. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde auf Eis gestellt, danach abgesaugt und mit eiskaltem Äther nachgewaschen, wobei 23,1 g eines schwach gelben, feinkristallinen Produkts vom Schmelzpunkt 175—177° erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingeengt. Es blieb ein gelblicher Rückstand, der nach Zugeben von Äther und Petroläther abgesaugt wurde. Die zweite Fraktion ergab nochmals 2,3 g Thioharnstoff. Die Gesamtausbeute betrug 25,4 g, das sind 81,5% der Berechnung. Der Thioharnstoff ist leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol. Eine Probe wurde aus Methanol umkristallisiert. Farblose Stäbchen, die sich zu Sternchen zusammenlagerten, vom Schmelzpunkt 181°.

$C_{19}H_{29}N_3S$ (331,29). Ber.: S 9,68%.
Gef.: S 9,78%.

$[\alpha]_D$: −11,1° (0,1350 g in 10 ccm Chloroform).

10. Benzolazophenylthioharnstoff.

a) 20 g Aminoazobenzol wurden in 200 ccm Äther gelöst und mit 15,5 g Phenylsenföl versetzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatten sich große orangerote Blättchen abgeschieden. Nach etwa 5 Tagen wurde abgesaugt und der Filterrückstand mehrmals mit eiskaltem Alkohol nachgewaschen. Es wurden 16 g Thioharnstoff erhalten. Das Filtrat wurde nun im Vakuum eingeengt, bis sich ein orangefarbener Kristallbrei abschied. Darauf wurden erneut 50 ccm Äther zugesetzt und etwa 14 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei eine zweite Fraktion von 12 g Thioharnstoff gewonnen wurde. Die Gesamtausbeute betrug 28 g, das sind 85% der Berechnung. Der Benzolazophenylthio-

harnstoff schmolz bei 158—159°, erstarrte bei 160—164° und schmolz erneut bei 168°.

b) 5 g Aminoazobenzol wurden mit 3,5 g Phenylsenföl in 40 ccm Benzol auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Nach 4 Stunden wurde das Sieden unterbrochen und einige Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Es hatten sich rote Kristallblättchen abgeschieden. Es wurden 2 g Benzolazophenylthioharnstoff erhalten. Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen weitere Fraktionen gewonnen werden.

c) 1,5 g Aminoazobenzol wurden in 15 ccm Toluol gelöst und mit 1 ccm Phenylsenföl 3 Stunden auf dem Sandbad erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich kristalline Blättchen des Thioharnstoffs ab. Es wurde abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Es konnten 1,9 g Benzolazophenylthioharnstoff isoliert werden, das sind 73% der Berechnung. Bei b und c wurde nur der asymmetrische Thioharnstoff erhalten, während sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung der Komponenten auch der symmetrische Bis-benzolazo-thioharnstoff bildete.

11. Bis-benzolazo-thioharnstoff.

a) 5 g Aminoazobenzol und 3,5 g Phenylsenföl wurden (1 : 1) in 40 ccm Alkohol 7 Stunden auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Es bildete sich eine feste hellgelbe Paste. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde der Kristallbrei nach Zugeben von 60 ccm Alkohol ausgekocht und danach abfiltriert. Es wurde ein hellrotes Produkt erhalten, das nicht ganz einheitlich war. Es schmolz bei 188—192°. Es wurde daher erneut mit 100 ccm Alkohol ausgekocht. Es blieben 2,8 g Bis-benzolazo-thioharnstoff vom Schmelzpunkt 195°. Aus der Mutterlauge konnten ferner 1,2 g Benzolazophenylthioharnstoff isoliert werden.

b) 7 g Aminoazobenzol wurden mit 3,5 g Phenylsenföl in 40 ccm Alkohol 2 Stunden auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei a angegeben. Es wurden 4,2 g Bis-benzolazo-thioharnstoff sowie 0,6 g Benzolazophenyl-thioharnstoff erhalten.

c) 10 g Aminoazobenzol wurden in 100 ccm Alkohol heiß gelöst und danach mit 3,5 g Phenylsenföl 1 Stunde 30 Minuten auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit setzte starkes Stoßen ein. Es wurde abgesaugt, wobei 5 g eines hellroten

Produktes erhalten wurde, das bei 195° schmolz. Die Mutterlauge wurde erneut gekocht. Es bildete sich ein hellroter, feinkristalliner Körper, der abgesaugt wurde. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Insgesamt wurden 5,8 g Bis-benzolazothioharnstoff vom Schmelzpunkt 199° gewonnen.

12. Benzidin und Phenylsenföl.

a) 1,36 g Benzidin wurden in 60 ccm Benzol mit 1 g Phenylsenföl (1 : 1) auf dem Sandbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach etwa 5 Minuten bildeten sich grauweiße Flocken. Gleichzeitig setzte starkes Stoßen ein. Nach etwa einer Stunde wurde abgesaugt und danach erneut 4 Stunden erhitzt, wobei sich wiederum ein flockiges Produkt abschied. Insgesamt wurden 1,7 g eines grauweißen, schwach gelblichen Pulvers vom Schmelzpunkt 313—315° erhalten.

Gef.: S 10,66 %.

b) 1,36 g Benzidin wurden in 12 ccm Aceton gelöst und mit 1 g Phenylsenföl versetzt. Es wurde eine geringe Wärmeentwicklung beobachtet. Nach etwa 1 Minute schieden sich grauweiße Flocken ab, und nach kurzer Zeit erstarrte der Kolbeninhalt vollständig. Nach 2 Stunden wurde abgesaugt und mit Aceton nachgewaschen. Es wurden 1,5 g eines weißen Pulvers erhalten vom Schmelzpunkt 312—314°.

Gef.: S 13,23 %.

13. Thiocarbanilid und Benzidin.

1,8 g Benzidin wurden mit 2,2 g Thiocarbanilid in 20 ccm Alkohol auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Aus der anfangs klaren Lösung schieden sich nach etwa 10 Minuten grauweiße Flocken ab, wobei gleichzeitig heftiges Stoßen einsetzte. Es wurde abgesaugt und 0,6 g eines grauweißen Pulvers erhalten. Das Filtrat wurde erneut erhitzt, wobei wiederum ein grauweißes Produkt gewonnen wurde. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, bis das Filtrat nach erneutem Erhitzen völlig klar blieb. Es wurden so von fünf Fraktionen 2,2 g erhalten, das nun dreimal mit je 50 ccm Methanol ausgekocht wurde. Die gereinigte Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 313—315°. Vermutlich

handelt es sich um die gleiche Substanz, die aus Benzidin und Phenylsenföl gewonnen wurde.

Gef.: S 11,15 %.

Die Alkoholmutterlauge eines Ansatzes von 3,6 g Benzidin und 4,4 g Thiocarbanilid wurde im Vakuum eingeengt, wobei 2,5 g eines schwach braunen Öles erhalten wurden, das stark nach Anilin roch. Das Öl wurde nun der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die wäßrige Lösung wurde hiernach durch Zusatz von Kochsalz mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung konnten 1,1 g Anilin gewonnen werden, das als Acetanilid identifiziert wurde.

14. Benzidin und Schwefelkohlenstoff.

5,5 g Benzidin wurden in 50 ccm Alkohol mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff entwickelt wurde. Nach dem Stehen über Nacht war der Kolbeninhalt fest geworden. Es wurden nochmals 20 ccm Alkohol zugesetzt und erneut 2 Stunden gekocht. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das schwach gelbe Produkt abgesaugt und danach dreimal mit je 60 ccm Methanol heiß extrahiert. Es wurden 4 g eines weißgrauen Pulvers erhalten vom Schmelzpunkt 280—285 °.

Gef.: S 8,45 %.
Gef.: N 13,21 %.

Darstellung der Carbodiimide.

1. Carbo-di-l-menthyl-imid.

15 g Dimenthylthioharnstoff (Rohprodukt) wurden in einer Enghalsflasche in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Die klare Lösung wurde hierauf mit 23 g Quecksilberoxyd DAB 6 (Kahlbaum) versetzt und 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Anfangs wurde eine geringe Wärmeentwicklung beobachtet. Nach 4 Minuten hatte sich der Inhalt bereits tiefschwarz gefärbt. Nachdem die Entschwefelung beendet war, wurde abgesaugt und der Filterrückstand mehrmals mit Petroläther nachgewaschen. Danach wurde das Lösungsmittel auf dem Dampfbad abdestilliert,

die letzten Anteile wurden im Vakuum entfernt. Es wurde ein schwach gelbliches Öl erhalten, aus dem sich wenig lange, dünne Nadeln abschieden. Es wurde abgesaugt, wobei 0,3 g Dimethylharnstoff isoliert wurden, der nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 258° schmolz. Das schwach gelbe Öl wurde nun im Vakuum fraktioniert. Bei 14 mm ging bei 213 bis 215° eine farblose Flüssigkeit über. Das Metallbad wurde auf 250° gehalten. Insgesamt wurden 11,1 g Dimenthylimid erhalten, das sind 82% der Theorie. Die Hauptfraktion wurde nochmals im Vakuum destilliert. Das Dimenthylimid ist eine farblose, ölige Flüssigkeit. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{21}H_{38}N_2$ (318,30).

$[\alpha]_D$: − 101,4° (0,1529 g in 10 ccm Chloroform).

$n = 1{,}4931$ bei 13°.

$d_{19}^{19} = 0{,}9151$.

Es wurden CO_2-Bestimmungen mit Oxalsäure in Dioxan ausgeführt:

1. Ber.: CO_2 75,8 mg.
   Gef.: CO_2 76,9 mg.
2. Ber.: CO_2 77,9 mg.
   Gef.: CO_2 77,4 mg.

2. Carbo-di-bornyl-imid.

10,8 g Dibornylthioharnstoff wurden in einer Enghalsflasche in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Zu der klaren Lösung wurden nun 18 g Quecksilberoxyd DAB 6 gegeben und hierauf 1 Stunde 15 Minuten auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach einer Minute färbte sich die Lösung braun und wurde nach fünf Minuten tiefschwarz. Nachdem die Entschwefelung beendet war, wurde abgesaugt und mehrmals mit Petroläther nachgewaschen. Die Lösung wurde nochmals filtriert. Danach wurde das Lösungsmittel auf dem Dampfbad abdestilliert. Die letzten Anteile des Schwefelkohlenstoffs wurden im Vakuum entfernt. Das anfangs gelbliche Öl wurde hierbei fest. Es wurden 10 g eines kristallinen Produkts erhalten, das aus etwa 50 ccm Alkohol umkristallisiert wurde. Das Dibornylimid schied sich in farblosen, rautenförmigen Kristallen ab. Es wurde abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol nachgewaschen. Fraktion I ergab 5,6 g Imid vom Schmelzpunkt 229—231°. Durch Einengen der Mutterlaugen wurden nochmals

zwei Fraktionen von insgesamt 2,6 g erhalten. Die Gesamtausbeute betrug 8,2 g, das sind 84% der Berechnung.

$C_{21}H_{34}N_2$ (314,27). Ber.: N 8,91%.
Gef.: N 9,14%.

Die Molekulargewichts-Bestimmung nach *Beckmann* in Benzol ergab 299 (Ber.: 314).

3. Carbo-di-benzyl-imid.

10 g Dibenzylthioharnstoff wurden in einer Enghalsflasche in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Danach wurde die klare Lösung mit 20 g Quecksilberoxyd DAB 6 versetzt und 1 Stunde 40 Minuten auf der Maschine geschüttelt. Nach wenigen Minuten färbte sich der Inhalt tiefschwarz. Als die Entschwefelung beendet war, wurde abgesaugt und der Filterrückstand mehrmals mit Petroläther nachgewaschen. Das Filtrat wurde nochmals filtriert. Der Petroläther und der Schwefelkohlenstoff wurden nun auf dem Dampfbad abdestilliert. Die Reste des Lösungsmittels wurden im Vakuum entfernt. Es wurde eine ölige Flüssigkeit erhalten, die darauf im Vakuum fraktioniert wurde. Bei 18 mm ging bei 208—210° eine farblose Flüssigkeit über, die sich nach einigen Stunden allmählich gelb färbte. Nach einigen Tagen schied sich daraus ein gallertiges Produkt ab, das nach längerem Stehen in einer Korkstopfenflasche vollkommen erstarrte, wobei ein deutlicher Geruch nach bitteren Mandeln festgestellt wurde. Die Ausbeute betrug 6,6 g, das sind 76% der Berechnung.

$C_{15}H_{14}N_2$ (222,11).

Der Reinheitsgrad des Dibenzylimids wurde mit wasserfreier Oxalsäure in Dioxan bestimmt.

Ber.: CO_2 121,9 mg.
Gef.: CO_2 122,0 mg.

Ein zweiter Ansatz wurde mit 35 g Dibenzylthioharnstoff in 250 ccm Schwefelkohlenstoff und 60 g Quecksilberoxyd 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Aufarbeitung geschah in der oben beschriebenen Weise. Es wurden 22,2 g einer farblosen, öligen Flüssigkeit erhalten, die nochmals im Vakuum destilliert wurde. Die Temperatur des Metallbades betrug hierbei 260°. Im Kolben blieb ein brauner, harziger Rückstand, der teilweise kristallin erstarrte. Der Kolbenrückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Stäbchen, die nach viermaligem Um-

kristallisieren bei 102- -103° schmolzen. Die Ausbeute betrug 1,9 g. Die Substanz gab mit Oxalsäure in Dioxan bei Raumtemperatur keine Gasentwicklung. In der Wärme entwichen jedoch Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Die Verbindung ist als eine dimere Form des Dibenzylimids aufzufassen, wie durch die Molekulargewichtsbestimmung festgestellt wurde.

$(C_{15}H_{14}N_2)_2$ (444,22). Ber.: N 12,61 %.
Gef.: N 12,88 %.

Die Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol nach *Beckmann* ergab 405, während nach *Rast* in Campher 347 erhalten wurde. In Campher war also eine teilweise Spaltung der dimeren Form eingetreten.

4. Carbo-di-cyclohexyl-imid.

50 g Dicyclohexylthioharnstoff wurden in einer Enghalsflasche in 300 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 100 g Quecksilberoxyd DAB 6 2 Stunden 15 Minuten auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nachdem die Entschwefelung beendet war, wurde abgesaugt und der Filterrückstand mit Petroläther nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde nun auf dem Dampfbad abdestilliert, wobei ein farbloses Öl erhalten wurde, das nun im Vakuum fraktioniert wurde. Bei 170—172° ging eine farblose, ölige Flüssigkeit über, die nach dem Erkalten erstarrte. Der Schmelzpunkt des festen Imids betrug 29—30°. Die Ausbeute ergab 35,8 g, das sind 82,5 % der Theorie.

5. (l-Menthyl)-(p-dimethylaminophenyl)-carbodiimid.

8 g N-Menthyl-N'-p-dimethylaminophenyl-thioharnstoff (Rohprodukt) wurden in einer Enghalsflasche in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Zu der klaren gelben Lösung wurden nun 15 g Quecksilberoxyd DAB 6 gegeben und 1 Stunde 45 Minuten auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach 10 Minuten hatte sich die Lösung tiefschwarz gefärbt. Als die Entschwefelung beendet war, wurde abgesaugt und der Filterrückstand mehrmals mit Petroläther nachgewaschen. Die grüne Lösung wurde nochmals filtriert. Danach wurde das Lösungsmittel auf dem Dampfbad abdestilliert. Der Rest des Lösungsmittels wurde im Vakuum entfernt. Es blieb ein dunkelgrünes Öl zurück, das über Nacht

kristallin erstarrte. Das Rohimid wurde geschmolzen und mit wenig Äther in einen Claisen-Kolben gebracht und im Hoch-Vakuum destilliert. Bei 0,12 mm und 214° ging eine schwach gelbe, ölige Flüssigkeit über, die allmählich zu einer weißen Kristallmasse erstarrte. Das Metallbad wurde auf 235° gehalten. Insgesamt wurden 4,8 g Imid isoliert, das sind 67% der Theorie. Das Imid ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und ließ sich nur aus wenig Äther durch Einstellen in Eis-Kochsalz-Mischung umkristallisieren. Schöne farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 50—52°.

$C_{19}H_{29}N_3$ (299,21). Ber.: N 14,05%.
Gef.: N 14,16%.

$[\alpha]_D$: −70,3° (0,1010 g in 10 ccm Chloroform).

6. (Bornyl)-(p-dimethylaminophenyl)-carbodiimid.

10 g N-Bornyl-N′-p-dimethylaminophenyl-thioharnstoff (Rohprodukt) wurden in einer Enghalsflasche in 80 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Die klare gelbe Lösung wurde nun mit 15 g Quecksilberoxyd DAB 6 versetzt und 1 Stunde 30 Minuten auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach einer Minute begann sich das Reaktionsgemisch braun zu färben und wurde nach 10 Minuten tiefschwarz. Als die Entschwefelung beendet war, wurde abgesaugt und der schwarze Filterrückstand mehrmals mit Petroläther nachgewaschen. Dann wurde die Lösung nochmals filtriert und danach das Lösungsmittel auf dem Dampfbad abdestilliert. Der Rest des Schwefelkohlenstoffs wurde im Vakuum entfernt. Es blieb ein dunkelgrünes Öl zurück, das jetzt im Hoch-Vakuum fraktioniert wurde. Bei 0,12 mm und 203—204° ging ein schwach gelbes, zähflüssiges Öl über, das an den kälteren Stellen der Apparatur fest wurde. Das Metallbad wurde auf 225° gehalten. Der Vorlauf erstarrte sofort, während die Hauptfraktion flüssig blieb. Beim Stehenlassen über Nacht hatten sich Kristallkeime gebildet. Danach wurde auf Eis gestellt, wobei die Kristallisation langsam fortschritt. Sie wurde durch Reiben mit dem Glasstab beschleunigt. Das Imid ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es schmolz bei 31—34°, nach vorherigem Sintern bei 29°. Die Ausbeute betrug 6 g, das sind 67% der Berechnung.

$C_{19}H_{27}N_3$ (297,20). Ber.: N 14,13%.
Gef.: N 14,22%.

$[\alpha]_D$: −11,9° (0,0838 g in 10 ccm Chloroform).

Die Drehung dürfte nicht den richtigen Wert darstellen, wie bereits früher ausgeführt wurde.

7. (Cyclohexyl)-(p-dimethylaminophenyl)-carbodiimid.

12 g N-Cyclohexyl-N'-p-dimethylaminophenyl-thioharnstoff wurden in einer Enghalsflasche in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Zu der klaren Lösung wurden nun 20 g Quecksilberoxyd DAB 6 gegeben und 1 Stunde 30 Minuten bei Raumtemperatur auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach 3 Minuten färbte sich das Reaktionsgemisch braun und wurde nach 10 Minuten tiefschwarz. Nach Beendigung der Entschwefelung wurde abgesaugt und der Filterrückstand mehrmals mit Petroläther nachgewaschen. Dann wurde die grüne Lösung nochmals filtriert und das Lösungsmittel auf dem Dampfbad abdestilliert. Die letzten Anteile Schwefelkohlenstoff wurden im Vakuum entfernt. Es blieb ein dunkelgrünes Öl zurück, das jetzt im Hoch-Vakuum fraktioniert wurde. Bei 0,06 mm und 175—176° ging eine schwach gelbliche ölige Flüssigkeit über, die auch in einer Eis-Kochsalz-Mischung nicht erstarrte. Das Metallbad wurde auf 195° gehalten. Das Imid ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie.

$C_{15}H_{31}N_3$ (243,15). Ber.: N 17,27 %.
Gef.: N 17,32 %.

8. (Benzolazo)-(phenyl)-carbodiimid.

20 g Benzolazophenylthioharnstoff und 200 mg Schwefel wurden in 400 ccm Aceton gelöst und danach auf dem Sandbad zum gelinden Sieden erhitzt. Jetzt wurden zu der roten Lösung unter ständigem Rühren 20 g Tegoglätte zugesetzt. Das Bleioxyd färbte sich allmählich schwarz. Die Färbung des Bleioxyds ließ sich jedoch wegen der roten Farbe der Thioharnstofflösung schlecht verfolgen. Nach 25 Minuten wurde die Entschwefelung unterbrochen und abgesaugt. Der Filterrückstand wurde nochmals mit wenig Aceton ausgekocht. Die Acetonlösung wurde nun auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten wurde eine rote Kristallmasse erhalten, die in eine Extraktionshülse gebracht, 5 Stunden in einer Apparatur in der Hitze mit 100 ccm Petroläther extrahiert wurde. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatten sich in der Petrolätherlösung rote

Kristallhäufchen abgeschieden. Sie wurden abgesaugt und die Mutterlauge erneut in die Apparatur gegeben. Die Extraktion wurde mehrmals wiederholt. Die erste Fraktion ergab 6 g Imid, zwei weitere Fraktionen lieferten 4,5 g Imid. In der Extraktionshülse blieben 5,5 g einer roten Substanz, die nicht einheitlich war. Sie wurde nun mit Äther-Petroläther 1 : 1 versetzt, wobei 4,5 g eines helleren Produkts erhalten wurden. Diese wurde erneut mit Äther extrahiert. Es blieben 1,5 g einer orangegelben Substanz zurück, die bei 216° schmolz. Sie bestand aus Benzolazophenylharnstoff. Die Äther-Petroläther-Lösung wurde nun im Vakuum eingeengt. Es wurde ein roter Rückstand erhalten, der nicht einheitlich war. Die Ätherlösung wurde gleichfalls im Vakuum abgesaugt, wobei ein tiefrotes Produkt erhalten wurde vom Schmelzpunkt 105—118°, das vermutlich als eine polymere Form anzusehen ist. Das Benzolazophenylimid ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 60—64°. Die Ausbeute betrug 10,5 g, das sind 58,5% der Theorie.

$C_{19}H_{14}N_4$ (298,11). Ber.: N 18,78%.
Gef.: N 18,74%.

Ferner wurde der Reinheitsgrad des Imids mit Oxalsäure in Dioxan geprüft.

Ber.: CO_2 78,4 mg.
Gef.: CO_2 76,6 mg.

Darstellung der Harnstoffe aus den Carbodiimiden.

1. N, N'-Di-1-menthylharnstoff.

a) 0,6 g Dimenthylimid wurden in einem Reagenzglas mit 0,5 ccm Eisessig versetzt. Es wurde eine klare Lösung erhalten, die beim Stehenlassen über Nacht nicht verändert wurde. Jetzt wurde wenig Wasser zugesetzt, wobei sofort ein weißer Kristallbrei entstand. Es wurde abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das Rohprodukt schmolz bei 250°. Der Harnstoff ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und ließ sich aus wäßrigem Alkohol umkristallisieren. Farblose Nadeln, die bei 258° schmolzen.

b) 0,5 g Imid wurden in 2 ccm Petroläther gelöst und mit 0,2 g Eisessig versetzt. Nach wenigen Minuten schieden sich kurze kompakte Stäbchen ab. Es wurde abgesaugt und mit wenig Petrol-

äther nachgewaschen, wobei 0,35 g Dimenthylharnstoff vom Schmelzpunkt 258° erhalten wurden.

$[\alpha]_D$: − 97,5° (0,1068 g in 10 ccm Alkohol).

2. N, N′-Di-bornylharnstoff.

1 g Dibornylimid wurde in 10 ccm Petroläther gelöst und mit 1 ccm Eisessig versetzt. Nach wenigen Sekunden schieden sich feine, dünne Stäbchen ab. Man saugte ab und wusch mit wenig Petroläther nach. Es wurden 0,3 g Dibornylharnstoff erhalten. Das Filtrat versetzte man nun mit 5 ccm Wasser, wobei erneut ein Teil des Harnstoffs ausfiel (0,7 g). Der Dibornylharnstoff ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und zeigt keinen Schmelzpunkt. Er zersetzte sich gegen 345°, nachdem bereits von 300° an ein Teil der Substanz absublimierte. Die Ausbeute war annähernd quantitativ.

3. N, N′-Di-cyclohexylharnstoff.

2,7 g Cyclohexylimid wurden in 20 ccm Petroläther gelöst und mit 3 ccm Eisessig versetzt. Es entstand sofort ein weißer Kristallbrei. Gleichzeitig trat starke Erwärmung auf, so daß der größte Teil des Lösungsmittels augenblicklich verdampfte. Es wurde erneut Petroläther zugesetzt und danach abgesaugt. Der Filterrückstand wurde mehrmals mit Petroläther nachgewaschen. Es wurden 2,6 g Dicyclohexylharnstoff gewonnen, das sind 88,5% der Berechnung. Die Substanz schmolz bei 228—229°.

4. N, N′-Di-benzylharnstoff.

0,5 g Dibenzylimid wurden in einem Reagenzglas mit 0,5 ccm Eisessig versetzt. Es entstand sofort ein weißer Kristallbrei. Nach Zusatz von 5 ccm Petroläther wurde abgesaugt. Es wurden 0,4 g Dibenzylharnstoff vom Schmelzpunkt 166—167° erhalten.

5. N-l-Menthyl-N′-p-dimethylaminophenyl-harnstoff.

0,5 g Menthyl-p-dimethylaminophenyl-carbodiimid wurden in 3 ccm Äther gelöst und bis zum Ausbleiben der Gasentwicklung

(CO) mit Ameisensäure versetzt. Die schwach rosafarbige Lösung wurde nun mit Soda neutralisiert, wobei ein flockiger Niederschlag entstand, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Das trockne Rohprodukt wurde jetzt aus Methanol umkristallisiert. Es wurden lange, farblose, dünne Stäbchen erhalten, die bei 229—230° schmolzen. Der Harnstoff ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{19}H_{31}N_3O$ (317,24). Ber.: N 13,24 %.
Gef.: N 13,34 %.

$[\alpha]_D$: − 62,9° (0,0700 g in 10 cm Chloroform).

6. N-Bornyl-N′-p-dimethylaminophenyl-harnstoff.

0,5 g Bornyl-p-dimethylaminophenyl-carbodiimid wurden in 5 ccm Äther gelöst und mit Ameisensäure versetzt, bis kein Kohlenoxyd mehr entwich. Die klare Lösung wurde nun mit Soda neutralisiert. Es schied sich hierbei ein voluminöser Niederschlag ab. Es wurde abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das aus Methanol umkristallisierte Rohprodukt bildete kurze, kleine Stäbchen, die bei nochmaligem Umkristallisieren bei 199 bis 200° schmolzen. Der Bornyl-p-dimethylaminophenylharnstoff ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{19}H_{29}N_3O$ (315,23). Ber.: N 13,32 %.
Gef.: N 13,40 %.

7. N-Cyclohexyl-N′-p-dimethylaminophenyl-harnstoff.

a) 0,5 g Cyclohexyl-p-dimethylaminophenylimid wurden in einem Reagenzglas mit 0,5 ccm Ameisensäure versetzt. Es setzte sofort rege Gasentwicklung ein (CO), wobei sich die Lösung schwach rosa färbte. Man neutralisierte nun mit Soda. Es fiel ein flockiger weißer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert, wobei lange, dünne Nadeln erhalten wurden, die sich zu Büscheln und Sternchen zusammenlagerten. Der Harnstoff ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Schmelzpunkt betrug 187—188°.

b) 9,8 g N-Acetyl-N, N′-bis-p-dimethylaminophenyl-harnstoff wurden in einem Claisen-Kolben im Paraffinbad bei etwa 170° geschmolzen und danach im Vakuum destilliert. Bei 140° und

mehr ging eine farblose, ölige Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu kristallinen Blättchen erstarrte. Das Paraffinbad wurde auf 200° gehalten. Die Substanz schmolz bei 33—34° und ist das p-Dimethylaminophenylisocyanat (basisches Isocyanat). Die Ausbeute betrug 3,8 g, das sind 81,5% der Theorie.

0,1 g basisches Isocyanat wurden in 1 ccm Äther gelöst und mit 0,06 g Cyclohexylamin in 2 ccm Äther versetzt. Es bildete sich sofort ein feinkristalliner weißer Niederschlag. Es wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Es wurden 0,15 g N-Cyclohexyl-N'-p-dimethylaminophenyl-harnstoff erhalten vom Schmelzpunkt 186—187°.

$C_{15}H_{23}N_3O$ (261,18). Ber.: N 16,08%.
Gef.: N 16,14%.

8. N-Benzyl-N'-p-dimethylaminophenyl-harnstoff.

a) 13 g N-Benzyl-N'-p-dimethylaminophenyl-thioharnstoff wurden in einer Enghalsflasche in 180 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 25 g Quecksilberoxyd 5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Danach wurde abgesaugt und der grauweiße Filterrückstand mehrmals mit Petroläther nachgewaschen. Der Filterrückstand wurde nun mit Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht. Die Lösung wurde durch einen Heißwassertrichter filtriert. Beim Erkalten schieden sich aus der schwach braunen Lösung stäbchenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 169—170° ab. Der Schmelzpunkt stieg nach dreimaligem Umkristallisieren auf 171—172°. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde auf dem Dampfbad abdestilliert. Es blieben etwa 4 g eines grünen Öles, das im Hoch-Vakuum fraktioniert wurde. Bei 0,16 mm ging bei etwa 218° ein gelbes Öl über, das mit Ameisensäure sofort Kohlenoxyd entwickelte. Es sollte also das entsprechende Imid sein, allerdings gab die Analyse keinen befriedigenden Wert.

b) 0,1 g basisches Isocyanat wurde in 1 ccm Äther gelöst und mit 0,07 g Benzylamin in 3 ccm Äther versetzt. Es entstand sofort unter geringer Erwärmung ein weißer flockiger Niederschlag. Es wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Es wurden 0,15 g N-Benzyl-N'-p-dimethylaminophenyl-harnstoff erhalten vom Schmelzpunkt 168—170°.

$C_{16}H_{19}N_3O$ (269,15). Ber.: N 15,60%.
Gef.: N 15,62%.

Carbodiimide und Carbonsäuren.

1. Carbo-di-l-menthyl-imid.

1. Ameisensäure. 0,5 g Imid wurden in einem Reagenzglas mit 0,5 ccm Ameisensäure versetzt. Es setzte sofort rege Gasentwicklung (CO) ein. Es wurde eine klare Lösung erhalten, zu der man jetzt wenig Wasser gab, wobei sich ein weißer kristalliner Niederschlag abschied. Er wurde abgesaugt und mit Wasser mehrmals nachgewaschen. Es wurden 0,5 g Dimenthylharnstoff erhalten. Die Ausbeute betrug nahezu 100%.

2. Essigsäure. Das Imid gab mit Eisessig fast quantitativ Harnstoff. Vergleiche die Darstellung von Dimenthylharnstoff.

3. Ölsäure. 1,06 g Ölsäure wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 0,6 g Imid versetzt (2 : 1). Nach dem Umschütteln entstand sofort ein weißer Kristallbrei. Gleichzeitig trat eine starke Erwärmung auf. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurden 5 ccm Petroläther zugegeben und nun auf Eis gestellt. Danach wurde abgesaugt und der Filterrückstand mit Petroläther nachgewaschen. Es wurden 0,6 g Dimenthylharnstoff vom Schmelzpunkt 258° erhalten. Die Harnstoffbildung war nahezu quantitativ. Das Ölsäureanhydrid wurde nicht isoliert.

4. Nonylsäure. 0,5 g Nonylsäure wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 1 g Imid versetzt (1 : 1). Nach dem Umschütteln erstarrte der Kolbeninhalt zu einem weißen Kristallbrei, wobei eine beträchtliche Erwärmung eintrat. Danach wurden 5 ccm Petroläther zugesetzt, auf Eis gestellt und danach abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen. Es wurden 0,45 g Dimenthylharnstoff erhalten vom Schmelzpunkt 255—258°. Es hatte sich somit fast quantitativ Harnstoff gebildet. Die Anhydrisierung entsprach dem Molverhältnis Säure : Imid wie 2 : 1. Das Nonylsäureanhydrid wurde nicht isoliert.

5. Stearinsäure. a) 0,5 g Imid wurden mit 0,4 g Stearinsäure (1 : 1) in 10 ccm Äther 2 Stunden auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Es wurde eine klare Lösung erhalten, aus der beim Erkalten die Stearinsäure wieder auskristallisierte. Die Ausgangsstoffe wurden unverändert zurückerhalten.

b) 0,8 g Imid wurden mit 0,71 g Stearinsäure (1 : 1) in 15 ccm Ligroin insgesamt 33 Stunden auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Aus der klaren Lösung schieden sich beim Erkalten farblose, kristalline Blättchen ab, die aus Stearinsäure bestanden. Die Ausgangsstoffe wurden gleichfalls zurückerhalten.

6. Oxalsäure. Eine Probe Imid wurde in Dioxan gelöst und eine Messerspitze wasserfreier Oxalsäure zugegeben. Es setzte sofort rege Gasentwicklung ein (CO und CO_2). Diese Umsetzung wurde zur quantitativen Bestimmung des Dimenthylimids benutzt. Es bildete sich hierbei quantitativ Dimenthylharnstoff, der wegen seiner großen Löslichkeit in Dioxan nicht isoliert wurde.

7. Fumarsäure. 0,22 g Fumarsäure wurden unter leichtem Erwärmen in 10 ccm Dioxan gelöst und nach dem Abkühlen auf etwa 30° mit 0,6 g Imid (1 : 1) versetzt. Nach 1 Minute färbte sich die Lösung grünlich unter gleichzeitiger Abscheidung von farblosen Stäbchen. Es wurde abgesaugt, wobei 0,15 g Dimenthylharnstoff erhalten wurden. Beim Einengen der Lösung im Vakuum wurde ein grünlicher, schaumiger Rückstand erhalten, der teilweise aus Fumarsäure bestand. Anhydrisierungsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

8. Bernsteinsäure. 0,5 g Imid wurden mit 0,2 g Bernsteinsäure (1 : 1) in wenig Äther unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach wenigen Minuten schieden sich lange dünne Stäbchen ab. Es wurde abgesaugt und mit wenig Äther nachgewaschen. Es wurden 0,3 g Dimenthylharnstoff erhalten vom Schmelzpunkt 258°.

9. Diphensäure. Eine Probe Imid wurde in 3 ccm Äther mit wenig Diphensäure versetzt. Nach wenigen Minuten schieden sich aus der anfangs klaren Lösung schwach gelbe, feine Nadeln ab, die bei 217° schmolzen. Es handelt sich um Diphensäureanhydrid. Der Harnstoff konnte nicht isoliert werden.

10. Benzoesäure. a) 0,6 g Imid und 0,2 g Benzoesäure wurden in wenig Äther gelöst und danach 4 Stunden auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Aus der klaren Lösung schieden sich beim Erkalten keine Kristalle ab. Die Lösung wurde nun im Vakuum eingeengt, wobei ein farbloser, harziger Rückstand erhalten wurde, aus dem keine Kristalle gewonnen werden konnten.

b) 0,5 g Imid und 0,2 g Benzoesäure wurden in wenig Äther gelöst und mit 3 Tropfen Pyridin versetzt. Nach dem Abdunsten des Äthers bei Raumtemperatur blieben weiße Nadeln zurück. Es wurde nun wenig Petroläther zugesetzt, wobei ein weißes Kristallpulver erhalten wurde. Jetzt wurde abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen. Es wurden 0,2 g Harnstoff vom Schmelzpunkt 258° gewonnen. Die Petrolätherlösung wurde im Vakuum eingeengt, wobei ein viskoser Rückstand verblieb.

c) 1 g Imid wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und auf dem Sandbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Danach wurden 0,38 g Benzoesäure in die heiße Lösung eingetragen (1 : 1) und weiter 4 Stunden erhitzt. Beim Stehenlassen über Nacht blieb die Lösung klar. Sie wurde nun im Vakuum eingeengt. Es wurde ein farbloser viskoser Rückstand erhalten. Eine Probe gab mit wasserfreier Oxalsäure in Dioxan keine Gasentwicklung. Freies Imid war somit nicht mehr vorhanden. Der viskose Rückstand wurde nun in 8 ccm Benzol gelöst und in eine Eis-Kochsalz-Mischung gestellt. Die Benzollösung erstarrte hierbei vollständig. Nach etwa 2 Stunden wurde das Reaktionsgefäß aus der Kältemischung genommen und ließ nun bei Raumtemperatur auftauen. Man erhielt zunächst eine klare Lösung, aus der sich nach einiger Zeit lange, dünne Stäbchen abschieden. Es wurde nun abgesaugt und mit eisgekühltem Benzol nachgewaschen. Es wurden 0,2 g Dimenthylharnstoff erhalten.

2. Carbo-di-bornyl-imid.

1. Essigsäure. Das Imid gab mit Eisessig fast quantitativ Harnstoff. Vergleiche die Darstellung von Dibornylharnstoff.

2. Oxalsäure. 0,1 g Imid wurde mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in Dioxan versetzt. Es setzte sofort rege Gasentwicklung ein, wobei Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entwichen. Gleichzeitig schieden sich feine farblose Nadeln ab, die keinen Schmelzpunkt zeigten. Es handelte sich um den Dibornylharnstoff. Die Umsetzung mit Oxalsäure kann auch zur quantitativen des Imids ausgewertet werden.

3. Benzoesäure. a) 0,6 g Imid wurden in 3 ccm Pyridin heiß gelöst und mit 0,23 g Benzoesäure (1 : 1) versetzt. Danach wurde 1 Stunde auf 100° erhitzt. Aus der klaren Lösung hatte sich beim Erkalten nichts abgeschieden. Eine Probe gab mit wasserfreier Oxalsäure in Dioxan keine Gasentwicklung. Freies Imid war somit nicht anwesend. Die Pyridinlösung wurde nun mit Wasser versetzt, wobei ein farbloses Öl abgeschieden wurde, das beim Stehenlassen über Nacht kristallin erstarrte. Nun wurde abgesaugt und mit 50%igem Alkohol nachgewaschen. Das schmierige Produkt, dem hartnäckig Pyridin anhaftete, wurde auf Ton gestrichen und einige Tage getrocknet. Der trockne Rückstand wurde danach aus Methanol umkristallisiert.

b) 0,6 g Imid wurden in 7 ccm Alkohol auf dem Sandbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Danach wurden 0,23 g Benzoe-

säure eingetragen und insgesamt 3 Stunden erhitzt. Die klare Lösung wurde nach dem Erkalten im Vakuum eingeengt. Es wurde ein schmieriger Rückstand erhalten, der nun aus Methanol umkristallisiert wurde. Es wurden farblose Kristalle des Ureids isoliert, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 150—152° schmolzen nach vorherigem Sintern bei 148°.

$C_{28}H_{40}N_2O_2$ (436,32). Ber.: N 6,42 %.
Gef.: N 6,16 %.

3. Carbo-di-benzyl-imid.

1. Essigsäure. Das Imid gab mit Eisessig fast quantitativ Dibenzylharnstoff. Vergleiche die Darstellung des Dibenzylharnstoffs.

2. Nonylsäure. 0,6 g Nonylsäure wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 0,4 g Imid versetzt (2 : 1). Es entstand sofort ein weißer Kristallbrei, wobei gleichzeitig eine beträchtliche Erwärmung eintrat. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurden 5 ccm Petroläther zugesetzt. Danach wurde auf Eis gestellt und abgesaugt. Es wurden 0,35 g Dibenzylharnstoff vom Schmelzpunkt 166—167° erhalten. Das Nonylsäureanhydrid wurde nicht isoliert.

3. Oxalsäure. 0,1 g Imid wurden mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in Dioxan versetzt. Es setzte sofort rege Gasentwicklung ein (CO und CO_2). Diese Umsetzung von Dibenzylimid mit Oxalsäure wurde zur quantitativen Bestimmung des Imids verwertet. Es bildete sich hierbei quantitativ Harnstoff, der wegen der großen Löslichkeit in Dioxan nicht isoliert wurde.

4. Benzoesäure. a) 1 g Imid wurde in 5 ccm Alkohol gelöst und leicht erwärmt. Danach wurden 0,75 g Benzoesäure eingetragen. Es wurde eine klare Lösung erhalten, aus der sich beim Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur ein weißer Kristallbrei gebildet hatte. Es wurde nun auf Eis gestellt und später abgesaugt Die erste Fraktion ergab 0,8 g eines Produktes, das nicht ganz einheitlich war. Die Menge wurde in wenig Benzol gelöst, wobei ein unlöslicher Rückstand blieb. Man ließ die Lösung über Nacht stehen und saugte dann ab. Der Filterrückstand wurde mit Benzol nachgewaschen. Es wurden 0,2 g Dibenzylharnstoff erhalten vom Schmelzpunkt 166°. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt. Es blieb ein weißer Rückstand (0,52 g), der aus Methanol umkristallisiert wurde. Es wurden lange, feine Stäbchen

erhalten, die sich zu Büscheln zusammenlagerten und leicht verfilzten. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 98—99°, sie war das Monoureid des Dibenzylharnstoffs.

b) 1 g Imid wurde in 5 ccm Pyridin gelöst und zum Sieden erhitzt. Danach wurden 0,75 g Benzoesäure eingetragen und eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 100° gehalten. Die klare Lösung wurde nach dem Erkalten mit wenig Wasser versetzt. Es schieden sich ölige Tropfen ab, und am Boden des Gefäßes sammelte sich eine Ölschicht. Es wurde auf Eis gestellt. Nach etwa 3 Stunden wurde ein weißer Kristallbrei erhalten. Er wurde abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol nachgewaschen. Es wurden 1,2 g Monoureid erhalten, das sich nahezu quantitativ gebildet hatte.

$C_{22}H_{20}N_2O_2$ (344,16). Ber.: N 8,14 %.
Gef.: N 8,46 %.

4. Carbo-di-cyclohexyl-imid.

1. Ameisensäure. Eine Probe Imid wurde in wenig Äther mit 0,1 ccm Ameisensäure versetzt. Es setzte sofort rege Gasentwicklung ein (CO) unter gleichzeitiger Abscheidung von Dicyclohexylharnstoff.

2. Essigsäure. 0,2 g Imid wurden in wenig Petroläther gelöst und mit 0,5 ccm Eisessig versetzt. Es entstand sofort ein weißer kristalliner Niederschlag, der aus Dicyclohexylharnstoff bestand, der bei 228° schmolz.

3. Buttersäure. a) n-Buttersäure gab mit Imid in Petroläther nahezu quantitativ Dicyclohexylharnstoff und Buttersäureanhydrid, worauf später eingegangen werden soll.

b) 0,3 g Buttersäure wurden in 4 ccm Methanol gelöst und mit 0,7 g Imid versetzt. Nach wenigen Sekunden bereits schieden sich weiße Kristalle ab. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt. Es wurden 0,43 g Dicyclohexylharnstoff erhalten. Die Methanollösung wurde nun im Vakuum eingeengt, mit Petroläther versetzt und danach abgesaugt. Es wurden 0,35 g Buttersäureureid isoliert.

c) Zu einer siedenden Lösung von 1,4 g Imid in 7 ccm Methanol ließ man ein Gemisch von 0,6 g Buttersäure in 8 ccm Methanol langsam zutropfen. Nach 2stündigem Kochen wurde in Eis gekühlt und das Ausgefallene abfiltriert. Die Mutterlauge wurde im

Vakuum eingedunstet und mit Petroläther versetzt. Beide Rückstände wurden mit Benzol ausgezogen, es blieben 0,4 g Harnstoff ungelöst. Die zur Trockne gebrachte Mutterlauge ergab 1,1 g Buturylureid, das wiederholt aus wenig Methanol umkristallisiert wurde. Ungleichförmige, kurze Stäbchen vom Schmelzpunkt 144—145°.

$C_{17}H_{30}N_2O_2$ (294,2). Ber.: N 9,51 %.
Gef.: N 9,68 %.

4. Nonylsäure. 0,4 g Imid wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 0,6 g Nonylsäure versetzt. Es bildete sich sofort ein weißer Kristallbrei, wobei eine beträchtliche Erwärmung auftrat. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde mit wenig Petroläther versetzt, auf Eis gestellt und danach abgesaugt. Es wurden 0,41 g Dicyclohexylharnstoff vom Schmelzpunkt 228° erhalten.

5. Ölsäure. a) 0,41 g Imid wurden mit 1,1 g Ölsäure versetzt. Es entstand sofort ein weißer Kristallbrei, wobei eine deutliche Erwärmung beobachtet wurde. Es wurde mit wenig Petroläther versetzt, auf Eis gestellt und danach abgesaugt. Es wurden 0,4 g Harnstoff erhalten.

b) 1 g Imid wurde in 15 ccm Alkohol auf dem Sandbad erhitzt und mit 1,37 g Ölsäure versetzt, die in 10 ccm Alkohol gelöst waren. Die Lösung blieb nach 7stündigem Kochen klar. Sie wurde nun im Vakuum eingeengt, wobei ein Kristallbrei erhalten wurde. Es wurde mit Petroläther versetzt und abgesaugt. Es wurden 0,2 g Harnstoff erhalten. Die Petrolätherlösung wurde im Vakuum eingeengt. Es blieb ein gelbliches Öl zurück.

c) 0,5 g Ölsäure wurden mit 1 g Imid in 20 ccm Benzol 30 Stunden auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Danach wurde auf Eis gestellt und abgesaugt. Es wurden 0,20 g Harnstoff erhalten.

6. Milchsäure. 0,44 g Milchsäure wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit 1 g Imid versetzt. Es schieden sich sofort weiße Kristalle ab. Es wurde auf Eis gestellt und danach abgesaugt. Es wurden 0,65 g Harnstoff erhalten. Die Ätherlösung wurde im Vakuum eingeengt, wobei ein viskoses Produkt zurückblieb.

7. Ricinolsäure. 3 g Ricinolsäure wurden mit 2,1 g Imid versetzt (1 : 1). Es entstand sofort ein weißer Kristallbrei, wobei eine deutliche Erwärmung beobachtet wurde. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde mit Petroläther versetzt, auf Eis gestellt und danach abgesaugt. Es wurden 0,8 g Harnstoff erhalten. Die

Petrolätherlösung wurde im Vakuum eingeengt. Es blieb ein gelbliches Öl zurück.

8. Stearinsäure. a) 1 g Imid wurde in 10 ccm Pyridin gelöst und auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Jetzt wurden 1,38 g Stearinsäure eingetragen und 1 Stunde auf 100° erwärmt. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatten sich wenig Kristalle abgeschieden (0,12 g Harnstoff). Die Pyridinlösung wurde nun mit wenig Wasser verdünnt, worauf sich das Ureid abschied. Es wurde mit Eis gekühlt und danach abgesaugt. Nach dem Trocknen auf Ton wurden 2,1 g Ureid erhalten, das aus Petroläther und dreimal aus Äther umkristallisiert wurde. Lange, dünne Stäbchen vom Schmelzpunkt 73—75°. Das Ureid ist leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, in der Wärme leicht in Methanol, Alkohol, Äther und Petroläther.

$C_{31}H_{58}N_2O_2$ (490,5). Ber.: N 5,71 %.
Gef.: N 5,94 %.

b) Entsprechende Ansätze je bei Siedetemperatur in Äther und Essigester gaben 92 und 55% der Berechnung Harnstoff. Aus dem Ätherversuch wurde Stearinsäureanhydrid gewonnen. Ein Ansatz aus 2,1 g Imid, 40 ccm Alkohol, zu dem während des Siedens anteilweise 2,8 g Stearinsäure gegeben wurden, ergab nach 8stündigem Kochen neben 0,55 g Harnstoff 3,2 g Ureid.

9. Oxalsäure. Eine Probe Imid gab mit wasserfreier Oxalsäure in Dioxan sofort eine rege Gasentwicklung (CO und CO_2) und Dicyclohexylharnstoff.

10. Fumarsäure. 0,2 g Fumarsäure wurden unter leichtem Erwärmen in 10 ccm Dioxan gelöst und nach dem Abkühlen mit 0,35 g Imid versetzt (1 : 1). Es bildete sich sofort ein weißer kristalliner Niederschlag. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatte sich die Lösung schwach braun gefärbt. Es wurde abgesaugt und mit Dioxan und Äther nachgewaschen. Es wurden 0,2 g Harnstoff erhalten. Aus der Dioxanlösung konnte kein Anhydrisierungsprodukt isoliert werden.

11. Sebacinsäure. 1 g Sebacinsäure wurde unter gelindem Erwärmen in 15 ccm Dioxan gelöst und nach dem Abkühlen mit 1 g Imid versetzt. Nach etwa 1 Minute entstand ein kristalliner Niederschlag. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt. Es wurden 1,17 g eines weißen Produkts erhalten, das nicht ganz einheitlich war. Es wurde mit 30 ccm Benzol heiß extrahiert, wobei 0,85 g Dicyclohexylharnstoff gewonnen wurden. Die Dioxanlösung wurde im Vakuum eingeengt. Es wurde ein

weißer klebriger Rückstand erhalten, der unter Erwärmen von 5 ccm Benzol gelöst wurde. Nach längerem Stehen wurde die Benzollösung fest. Es wurde abgesaugt, wobei eine Substanz erhalten wurde, die bei etwa 102—110° schmolz nach vorherigem Backen bei 85°.

12. Benzoesäure. In eine im Sieden gewesene Lösung von 1 g Carbodicyclohexylimid in 10 ccm Pyridin wurden anteilweise 0,59 g Benzoesäure eingetragen und das Ganze 1 Stunde bei 100° gehalten. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurde vom ausgeschiedenen Cyclohexylharnstoff (0,04 g) abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingeengt und mit Petroläther versetzt. Das ausgefallene Ureid (1,5 g = 94,4% der Berechnung) wurde aus wenig Methanol umkristallisiert. Farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 160—161°, in der Wärme leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

$C_{20}H_{28}N_2O_2$ (328,2). Ber.: N 8,53%.
Gef.: N 8,66%.

Es wurden erhalten in entsprechenden Versuchen und Aufarbeitung:

in Pyridin ...	(15 Stdn.,	Raumtemp.):	Harnstoff 41,	Ureid 55,5%	der Berechnung
„ Aceton ...	(7 „ ,	56°):	„ 37,	„ 60%	„ „
„ Essigester .	(4 „ ,	57°):	„ 37,	„ 41%	„ „
„ Äther	(5 „ ,	35°):	„ 70,	„ 28%	„ „
„ Cyclohexan	(4 „ ,	81°):	„ 73,	„ 18%	„ „
„ Benzol ...	(15 „ ,	Raumtemp.):	„ 86,	„ 15%	„ „
„ Benzol ...	(8 „ ,	80°):	„ 82,	„ 18%	„ „
„ Methanol .	(15 „ ,	Raumtemp.):	„ 50,	„ 53%	„ „
„ Methanol .	($2^1/_2$ „ ,	65°):	„ Spur,	„ 92%	„ „

Bei den Versuchen in Äther, Cyclohexan und Benzol wurde nach Abtrennung des Ureids aus den Petroläthermutterlaugen Benzoesäureanhydrid isoliert.

Im letzten Versuch wurde die Benzoesäurelösung in Methanol innerhalb von 2 Stunden zur siedenden Methanollösung zugetropft.

5. (Benzolazo)-(phenyl)-carbodiimid.

1. Palmitinsäure. 0,22 g Imid und 0,17 g Palmitinsäure wurden in 10 ccm Äther 4 Stunden auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Beim Stehenlassen über Nacht hatten sich

keine Kristalle abgeschieden. Die Lösung wurde nun im Vakuum eingeengt, wobei die Ausgangsstoffe unverändert zurückerhalten wurden. Es hatte sich somit kein Ureid der Palmitinsäure gebildet.

2. Benzoesäure. 0,6 g Imid wurden in 10 ccm Äther gelöst. Danach wurden 0,24 g Benzoesäure zugegeben und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach etwa 3 Stunden hatten sich feine rote Kristallnadeln abgeschieden. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Es wurden 0,65 g eines hellroten Produkts erhalten, das aus Aceton umkristallisiert wurde. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 117—118°, die Schmelze wird bei 122° wieder fest und schmilzt erneut bei 156—157°.

$C_{26}H_{20}N_4O_2$ (420,16). Ber.: N 13,32 %.
Gef.: N 13,46 %.

3. Zimtsäure. 0,6 g Imid wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit 0,3 g Zimtsäure versetzt. Es wurde eine rote Lösung erhalten, die beim Stehen über Nacht klar geblieben war. Danach wurde 4 Stunden bei — 10° aufbewahrt. Es schieden sich hierbei feine, dünne, orangegelbe Nadeln ab, die sich zu Büscheln zusammenlagerten. Es wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Es wurden 0,5 g orangegelbes Ureid gewonnen. Es zeigte die gleiche Farbe wie das Benzoesäureureid. Die Substanz schmolz bei 117—118°, wurde danach bei 130° teilweise fest und war bei 140° vollkommen flüssig.

$C_{28}H_{22}N_4O_2$ (446,17). Ber.: N 12,55 %.
Gef.: N 12,42 %.

6. (Cyclohexyl)-(p-dimethylaminophenyl)-carbodiimid.

1. Ameisensäure. Das Imid gab mit Ameisensäure fast quantitativ den entsprechenden Harnstoff unter gleichzeitiger Kohlenoxydentwicklung. Vergleiche die Darstellung von N-Cyclohexyl-N'-p-dimethylaminophenyl-harnstoff.

2. Acrylsäure. a) 0,5 g Imid wurden in einem Reagenzglas mit 0,15 g Acrylsäure (1 : 1) versetzt. Es entstand sofort ein weißer Kristallbrei, wobei gleichzeitig eine geringe Erwärmung beobachtet wurde. Man gab nun 1 ccm Äther zu und stellte kurze Zeit auf Eis. Danach wurde abgesaugt und mit wenig eiskaltem Äther nachgewaschen. Es wurden 0,25 g Harnstoff vom Schmelzpunkt 180° erhalten. Das Rohprodukt wurde nun aus Methanol

umkristallisiert. Es schieden sich lange, dünne Nadeln ab, die sich zu Büscheln und Sternchen zusammenlagerten. Der Schmelzpunkt stieg nach dem Umkristallisieren auf 187—189°. Es hatte sich somit fast quantitativ Harnstoff gebildet. Die Umsetzung entsprach dem Molverhältnis Säure : Imid wie 2 : 1.

b) 1 g Imid wurde in 3 ccm Alkohol gelöst und mit 0,3 g Acrylsäure versetzt. Man beobachtete eine leichte Erwärmung. Gleichzeitig färbte sich die klare Lösung schwach dunkel. Beim Stehenlassen über Nacht hatten sich farblose Stäbchen abgeschieden. Es wurde kurze Zeit auf Eis gestellt und danach abgesaugt. Es konnten 0,35 g Harnstoff gewonnen werden.

3. α-Crotonsäure. 0,6 g Imid wurden in 1 ccm Äther gelöst und mit 0,21 g Crotonsäure versetzt (1 : 1). Die Lösung war nach dem Stehen über Nacht klar geblieben. Es wurde nun auf Eis gestellt und mit dem Glasstab gerieben, worauf sofort die Kristallisation einsetzte. Man saugte nun ab und wusch mit eiskaltem Äther nach. Es wurden 0,2 g einer Substanz erhalten, die in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich war. Es wurde aus Methanol umkristallisiert. Es wurden lange, dünne, farblose Nadeln erhalten, die teilweise Sternchen bildeten. Die Substanz schmolz bei 107—108°, sie war das Ureid der α-Crotonsäure.

$C_{19}H_{27}N_3O_2$ (329,20). Ber.: N 12,76 %.
Gef.: N 13,02 %.

4. Stearinsäure. 0,4 g Imid wurden in 2 ccm Pyridin zum Sieden erhitzt. Danach wurden 0,47 g Stearinsäure eingetragen (1 : 1) und 1 Stunde auf 100° erwärmt. Beim Erkalten entstand ein Kristallbrei. Es wurde nun abgesaugt und mehrmals mit Äther nachgewaschen, wobei 0,8 g eines weißen feinkristallinen Produkts gewonnen wurden, das in Äther schwer löslich war. Die Substanz ließ sich aus Methanol und Petroläther umkristallisieren. Das Rohprodukt wurde nun aus Petroläther umkristallisiert, wobei ein geringer Rückstand blieb, der aus Harnstoff bestand. Aus der Petrolätherlösung schieden sich feine, farblose Nadeln ab, die bei 80—81° schmolzen. Die Substanz war das Ureid der Stearinsäure.

$C_{33}H_{57}N_3O_2$ (527,44). Ber.: N 7,96 %.
Gef.: N 8,07 %.

5. α-Brompropionsäure. 0,4 g Imid wurden in 5 ccm Äther gelöst und mit 0,25 g α-Brompropionsäure versetzt (1 : 1). Aus der anfangs klaren Lösung schieden sich nach etwa 1 Stunde farblose Stäbchen ab, die sich zu Sternchen zusammenlagerten.

Man stellte einige Zeit auf Eis, saugte danach ab und wusch mit Äther nach. Es wurden 0,5 g einer farblosen Substanz erhalten, die bei 132—134° schmolz. Sie wurde aus Methanol umkristallisiert. Schöne, farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 138—139°. Die Substanz war das Ureid der α-Brompropionsäure.

$C_{18}H_{26}N_3BrO_2$ (396,12). Ber.: N 10,60 %.
Gef.: N 10,90 %.

6. α-Brombuttersäure. 0,4 g Imid wurden in 4 ccm Äther gelöst und mit 0,27 g α-Brombuttersäure versetzt (1 : 1). Nach etwa 5 Minuten schieden sich kristalline Blättchen ab. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde auf Eis gestellt, danach abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Es wurden 0,35 g eines Produktes erhalten, das bei 116° schmolz. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Stäbchen und Blättchen, die bei 120—121° schmolzen. Die Schmelze enthielt einen geringen Rest, der aus Harnstoff bestand. Zur vollständigen Abtrennung des Harnstoffs wurde das aus Methanol umkristallisierte Produkt mit Äther in der Wärme extrahiert. Es blieb ein geringer Rückstand, der aus Harnstoff bestand. Die ätherische Lösung wurde nun im Vakuum eingeengt. Hierbei kristallisierte ein Teil der Substanz in farblosen, feinen Stäbchen, die bei 120—121° schmolzen und das Ureid der α-Brombuttersäure darstellten.

$C_{19}H_{28}N_3BrO_2$ (410,14). Ber.: N 10,24 %.
Gef.: N 10,37 %.

7. β-Brombuttersäure. 0,4 g Imid wurden in 3 ccm Äther gelöst und mit 0,27 g β-Brombuttersäure versetzt (1 : 1). Nach etwa 5 Minuten trübte sich die anfangs klare Lösung und an der Wandung des Reagenzglases schieden sich kleine ölige Tropfen ab, die langsam kristallin erstarrten. Es bildeten sich Büschel von farblosen Stäbchen. Man stellte nun einige Zeit auf Eis und saugte danach ab. Es wurden 0,2 g einer Substanz erhalten, die bei 165° schmolz. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Die Lösung war schwach violett gefärbt, aus ihr schieden sich farblose Stäbchen ab vom Schmelzpunkt 187—188°. Die Substanz war der Cyclohexyl-p-dimenthylaminophenylharnstoff. Ein Ureid konnte nicht isoliert werden.

8. α-Brompalmitinsäure. 0,2 g Imid wurden in 3 ccm Äther gelöst und mit 0,28 g α-Brompalmitinsäure versetzt (1 : 1). Aus der anfangs klaren Lösung schieden sich nach etwa 30 Minuten farblose Nadeln ab, die sich zu Büscheln zusammenlagerten. Man stellte nun auf Eis und saugte danach ab. Es wurden 0,1 g einer

Substanz erhalten, die bei 174—175° schmolz. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol stieg der Schmelzpunkt auf 187°. Es konnte somit nur Harnstoff isoliert werden. Die Harnstoffbildung war nahezu quantitativ verlaufen entsprechend dem Molverhältnis Säure : Imid wie 2 : 1.

9. Benzoesäure. 0,4 g Imid wurden in einem Erlenmeyerkolben in 7 ccm Äther gelöst und nach gelindem Erwärmen mit 0,2 g Benzoesäure versetzt (1 : 1). Nach etwa 30 Minuten wurden lange, dünne Stäbchen abgeschieden, die sich zu Sternchen vereinigten. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde auf Eis gestellt, danach abgesaugt und mit wenig eiskaltem Äther nachgewaschen. Es wurden 0,4 g einer Substanz gewonnen, die bei 138—139° schmolz. Beim Umkristallisieren aus Methanol wurden farblose Stäbchen erhalten vom Schmelzpunkt 141—142°, nach vorherigem Sintern bei 140°. Die Substanz war das Benzoesäureureid.

$C_{22}H_{27}N_3O_2$ (365,21). Ber.: N 11,50 %.
Gef.: N 11,61 %.

10. Zimtsäure. 0,4 g Imid wurden in 7 ccm Äther unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 0,24 g Zimtsäure versetzt (1 : 1). Die klare Lösung färbte sich sofort tiefgelb. Nach kurzer Zeit begannen sich gelbe, lange, feine Nadeln abzuscheiden, die Sternchen bildeten. Man stellte nun auf Eis und saugte danach ab. Der Filterrückstand wurde mehrmals mit eiskaltem Äther nachgewaschen. Es wurden 0,52 g schöne gelbe Kristalle erhalten, die bei 158—159° schmolzen. Das Produkt ließ sich aus Methanol umkristallisieren. Feine, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 160—161°. Die Substanz war das entsprechende Zimtsäureureid.

$C_{24}H_{29}N_3O_2$ (391,21). Ber.: N 10,81 %.
Gef.: N 10,97 %.

7. (Bornyl)-(p-dimethylaminophenyl)-carbodiimid.

1. Ameisensäure. Das Imid gab mit Ameisensäure quantitativ Harnstoff unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd. Vergleiche die Darstellung des Bornyl-p-dimethylaminophenyl-harnstoffs.

2. α-Brompropionsäure. 0,5 g Imid wurden in 3 ccm Äther gelöst und mit 0,26 g α-Brompropionsäure versetzt (1 : 1). Nach dem Stehenlassen über Nacht hatten sich aus der

etwas gedunkelten Lösung kompakte Stäbchen abgeschieden, die sich zu Sternen zusammenlagerten. Es wurde nun auf Eis gestellt und danach abgesaugt, wobei 0,25 g eines Produktes erhalten wurde, das bei 139—140° schmolz. Die Substanz wurde aus Methanol umkristallisiert. Kompakte Stäbchen vom Schmelzpunkt 139—140°. Die Substanz war das Ureid der α-Brompropionsäure.

$C_{22}H_{32}N_3BrO_2$ (450,17). Ber.: N 9,33 %.
Gef.: N 9,65 %.

3. Benzoesäure. 0,5 g Imid wurden in einem Reagenzglas in 3 ccm Äther gelöst und mit 0,3 g Benzoesäure versetzt (1 : 1). Aus der klaren Lösung hatten sich über Nacht farblose, kompakte Kristalle abgeschieden. Man stellte nun kurze Zeit auf Eis und saugte danach ab. Es wurden 0,3 g einer Substanz gewonnen, die bei 137—138° schmolz. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Farblose, kompakte Kristalle vom Schmelzpunkt 137—138°. Die Substanz war das Ureid der Benzoesäure.

$C_{26}H_{33}N_3O_2$ (419,26). Ber.: N 10,02 %.
Gef.: N 10,44 %.

4. Zimtsäure. 0,5 g Imid wurden in 3 ccm Äther gelöst und mit 0,25 g Zimtsäure versetzt (1 : 1). Es entstand sofort eine tiefgelbe Lösung, aus der sich beim Stehen über Nacht gelbe, kompakte Stäbchen abgeschieden hatten. Man stellte nun auf Eis und saugte danach ab. Es wurden als erste Fraktion 0,25 g einer gelben Substanz erhalten, die bei 139—140° schmolz. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingeengt. Zu dem Rückstand wurde wenig Methanol gegeben und danach abgesaugt. Es wurden nochmals 0,2 g gewonnen. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Kompakte, gelbe, sechseckige und quadratische Kristalle, die bei 139—140° schmolzen. Die Substanz war das Ureid der Zimtsäure.

$C_{28}H_{35}N_3O_2$ (445,27). Ber.: N 9,43 %.
Gef.: N 9,60 %.

Auf die Bestimmung der Drehwerte wurde aus dem wie oben gegebenen Grunde verzichtet.

8. (l-Menthyl)-(p-dimethylaminophenyl)-carbodiimid.

1. Ameisensäure. Das Imid gab mit Ameisensäure quantitativ den entsprechenden Harnstoff unter gleichzeitiger Entwick-

lung vom Kohlenoxyd. Vergleiche die Darstellung von Menthyl-p-dimethylaminophenyl-harnstoff.

2. Stearinsäure. a) 0,3 g Imid wurden in 4 ccm Äther gelöst und mit 0,28 g Stearinsäure (1 : 1) 3 Stunden auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Aus der klaren Lösung hatten sich beim Stehen über Nacht große, kristalline Blättchen abgeschieden. Man stellte nun auf Eis und saugte danach ab. Das Produkt war unveränderte Stearinsäure. Es hatte somit keine Umsetzung stattgefunden.

b) 0,35 g Imid wurden in 3 ccm Pyridin heiß gelöst. Danach wurden 0,33 g Stearinsäure eingetragen und 1 Stunde auf 100° erwärmt. Aus der klaren Lösung schieden sich beim Erkalten feine, lange Nadeln ab, die einen dichten Filz bildeten. Man saugte nun ab und gewann 0,2 g einer Substanz, die bei 110° schmolz. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 115—116°, sie war das Ureid der Stearinsäure, sie ist in Äther und Methanol schwer löslich.

$C_{37}H_{65}N_3O_2$ (583,50). Ber.: N 7,16 %.
Gef.: N 7,13 %.

$[\alpha]_D$: − 33,2° (0,1203 g in 10 ccm Chloroform).

3. α-Brompropionsäure. a) 0,5 g Imid wurden in 2 ccm Äther gelöst und mit 0,26 g α-Brompropionsäure versetzt (1 : 1). Es trat eine leichte Erwärmung auf. Gleichzeitig schieden sich farblose, kurze Stäbchen ab. Es wurde nun abgesaugt, wobei 0,15 g einer Substanz gewonnen wurde, die bei 220—222° schmolz. Nach dem Umkristallisieren wurden lange, dünne, farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 227° erhalten. Es handelte sich somit um den Menthyl-p-dimethylaminophenyl-harnstoff. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingeengt. Es blieb ein rötliches Harz zurück, aus dem kein Ureid isoliert werden konnte.

b) 0,5 g Imid wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 0,26 g α-Brompropionsäure versetzt. Über Nacht hatten sich aus der klaren Lösung kompakte, kurze Stäbchen abgeschieden, die bei 225° schmolzen. Es war gleichfalls Harnstoff, dessen Ausbeute 0,1 g betrug. Die Mutterlauge hatte sich dunkel gefärbt.

4. α-Brombuttersäure. 0,7 g Imid wurden in 7 ccm Alkohol auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Danach wurden aus einem Tropftrichter allmählich 0,39 g α-Brombuttersäure in 4 ccm Alkohol zugegeben (1 : 1). Im ganzen wurde zwei Stunden erhitzt. Nun wurde die klare Lösung im Vakuum eingeengt, wobei ein blasiger, viskoser Rückstand blieb, der darauf

in Benzol gelöst wurde. Über Nacht hatten sich aus der Benzollösung wenig Kristalle abgeschieden, die aus Harnstoff bestanden. Das Ureid konnte nicht isoliert werden.

b) 0,2 g α-Brombuttersäure wurden in 2 ccm Äther gelöst und mit 0,35 g Imid versetzt. Aus der anfangs klaren Lösung schieden sich nach etwa einer Minute kurze, kompakte Stäbchen ab. Man stellte nun auf Eis und saugte danach ab. Es wurden 0,1 g Harnstoff erhalten.

c) 0,2 g α-Brombuttersäure wurden in 3 ccm absolutem Benzol gelöst und mit 0,35 g Imid versetzt. Nach wenigen Sekunden bereits bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der aus kleinen, kompakten Stäbchen bestand. Man saugte nun ab und wusch mit wenig Benzol nach. Es wurden 0,2 g Harnstoff erhalten. Die Umsetzung war quantitativ unter Harnstoffbildung verlaufen.

d) Ein Ansatz wie c in Pyridin bei Raumtemperatur führte auch nicht zur Isolierung eines Ureides der α-Brombuttersäure

5. β-Brombuttersäure. 0,2 g β-Brombuttersäure wurden in 2 ccm Äther gelöst und mit 0,35 g Imid versetzt. Aus der klaren Lösung schieden sich nach etwa 10 Minuten kompakte, quadratische Kristalle ab. Es wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Man erhielt 0,1 g Harnstoff. Ein Ureid konnte nicht isoliert werden.

6. α-Brompalmitinsäure. 0,33 g α-Brompalmitinsäure wurden in 4 ccm Äther gelöst und mit 0,3 g Imid versetzt (1 : 1). Aus der klaren Lösung schieden sich nach etwa 30 Minuten kompakte, kurze Stäbchen ab. Es wurden 0,05 g Harnstoff erhalten.

7. Benzoesäure. 1 g Imid wurde in 5 ccm Äther gelöst und mit 0,4 g Benzoesäure versetzt (1 : 1). Aus der klaren Lösung schieden sich beim Stehen über Nacht farblose Stäbchen ab. Man stellte nun kurze Zeit auf Eis und saugte danach ab. Der Filterrückstand wurde mehrmals mit wenig eiskaltem Äther nachgewaschen. Es wurden 1,25 g Rohprodukt erhalten vom Schmelzpunkt 107—108°. Die Substanz war in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und ließ sich aus Methanol umkristallisieren. Farblose Blättchen, die bei 115—116° schmolzen. Die Substanz war das Ureid der Benzoesäure.

$C_{26}H_{35}N_3O_2$ (421,27). Ber.: N 9,97 %.
Gef.: N 10,17 %.

$[\alpha]_D$: − 55,0° (0,1218 g in 10 ccm Chloroform).

8. Zimtsäure. 0,5 g Imid wurden in 4 ccm Äther gelöst und mit 0,25 g Zimtsäure versetzt (1 : 1). Die Lösung färbte sich sofort intensiv gelb. Nach etwa 15 Minuten schieden sich lange, gelbe, feine Stäbchen ab, die sich zu Kristallhaufen zusammenlagerten. Man stellte nun kurze Zeit auf Eis und saugte danach ab. Der Filterrückstand wurde mehrmals mit eiskaltem Äther nachgewaschen. Es wurden 0,55 g einer gelben Substanz erhalten vom Schmelzpunkt 140—141°. Sie wurde aus Methanol umkristallisiert, in langen, feinen, gelben Nadeln erhalten, die sich zu Büscheln ordneten und einen dichten Filz bildeten. Der Schmelzpunkt war auf 148—149° gestiegen. Die Substanz war das Ureid der Zimtsäure. Sie ist leicht in Äther, Methanol und Alkohol, sehr leicht in Cloroform löslich.

$C_{28}H_{37}N_3O_2$ (447,27). Ber.: N 9,39 %.
Gef.: N 9,74 %.

$[\alpha]_D$: − 59,7° (0,0938 g in 10 ccm Chloroform).

9. Piperinsäure. 0,3 g Imid und 0,22 g Piperinsäure wurden in 10 ccm Äther 3 Stunden auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Die Piperinsäure löste sich hierbei nicht vollständig. Nach einiger Zeit entstand ein gelbes, gallertiges Produkt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde nochmals drei Stunden erhitzt. Danach saugte man ab und wusch mit Äther nach. Es wurde ein voluminöses, gallertiges Produkt erhalten, das sich in Chloroform leicht löste.

Ferner ist es löslich in Alkohol und Methanol. Das Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung aus Alkohol umgelöst. Die gelbe alkoholische Lösung wurde auf Eis gestellt, wobei sich erneut eine gelbe Gallerte abschied, die sehr voluminös war. Man saugte nun ab und ließ die Substanz längere Zeit trocknen. Sie schmolz bei 149—150°. Die Schmelze färbte sich rotorange und wurde bei 152° wieder fest, um erneut bei 190—192° zu schmelzen. Sie war das Ureid der Piperinsäure.

$C_{31}H_{39}N_3O_4$ (517,30). Ber.: N 8,12 %.
Gef.: N 8,05 %.

10. p-Brombenzoesäure. 0,3 g Imid wurden in 13 ccm Äther gelöst und mit 0,2 g p-Brombenzoesäure versetzt. Aus der klaren Lösung hatten sich beim Stehen über Nacht schöne, schwach gelbgrüne Stäbchen abgeschieden. Man stellte auf Eis und saugte danach ab. Es wurde mit wenig Äther mehrmals nachgewaschen. Es wurden 0,25 g einer schwach gelbgrünen Substanz erhalten, die aus Methanol umkristallisiert wurde. Feine, lange,

schwach gelbgrüne Stäbchen, die Sternchen bildeten, vom Schmelzpunkt 142°. Die Schmelze erstarrte sogleich und schmolz erneut bei 216—218°. Die Substanz war das Ureid der p-Brombenzoesäure.

$C_{26}H_{34}N_3BrO_2$ (500,18). Ber.: N 8,39 %.
Gef.: N 8,31 %.
$[\alpha]_D$: — 48,8° (0,1023 g in 10 ccm Chloroform).

Darstellung von Säureanhydriden mittels Carbodiimiden.

1. Buttersäureanhydrid.

4,27 g n-Buttersäure, gelöst in 10 ccm Petroläther, wurden mit 5 g Dicyclohexylimid, gelöst in 10 ccm Petroläther, vermischt. Unter lebhafter Erwärmung, die zur Verdampfung des größten Teiles des Lösungsmittels führte, setzten sich die beiden Komponenten unter sofortiger Bildung eines Kristallbreis um. Dieser wurde nach dem Erkalten und nach Zusatz von Petroläther abgesaugt. Er erwies sich in annähernd quantitativer Ausbeute als Dicyclohexylharnstoff vom Schmelzpunkt 225—227°. Das Filtrat wurde fraktioniert destilliert. Mit 90prozentiger Ausbeute wurde Buttersäureanhydrid erhalten, das zur Identifikation in das Buttersäureanilid verwandelt wurde. Aus Benzol wurden viereckige Kristalle vom Schmelzpunkt 92—94° erhalten.

2. Stearinsäureanhydrid.

1,1 g geschmolzene Stearinsäure (Merck) wurde mit 0,4 g Carbodicyclohexylimid vermischt. Die Mischung erstarrte sofort. Sie wurde nach einiger Zeit mit 15 ccm Benzol erwärmt. Beim Filtrieren blieb der Dicyclohexylharnstoff auf dem Filter, während aus der warmen Mutterlauge beim Erkalten sich das Stearinsäureanhydrid ausschied. Es wurde aus Äther umkristallisiert. Schmelzpunkt 70—72° (Schmelzpunkt nach *A. Béhal*[45] 72°). Misch-Schmelzpunkt mit Stearinsäure 61—64°.

3. Benzoesäureanhydrid.

7,3 g Benzoesäure wurden in 80 ccm Benzol mit 6,2 g Dicyclohexylimid versetzt. Unter starker Erwärmung schied sich sofort

Dicyclohexylharnstoff ab. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt, wobei 5,8 g Harnstoff erhalten wurden. Die Benzolmutterlauge wurde nun auf dem Dampfbad abdestilliert. Es wurde ein Kristallbrei erhalten, den man mit Äther und Petroläther versetzte. Es wurde abgesaugt, wobei 0,9 g Ureid gewonnen wurden. Die Äther - Petroläther - Lösung wurde im Vakuum eingeengt. Nach einiger Zeit bildete sich ein Kristallbrei, der auf Ton getrocknet wurde. Es wurden 4,5 g Benzoesäureanhydrid vom Schmelzpunkt 36—38° isoliert.

Darstellung von Estern und Aryliden.

1. Benzoesäuremethylester.

Folgende Arbeitsweise gab auf Grund zahlreicher Versuche noch die beste Ausbeute an Ester: 3,6 g Benzoesäure und 3,2 g Carbodicyclohexylimid wurden in 10 ccm Methanol eine Stunde im Sieden gehalten. Dann wurden 1,6 g Imid zugesetzt und wiederum eine Stunde erhitzt. Darauf wurden nach der zweiten und dritten Stunde nochmals je 0,8 g Imid hinzugefügt. Nach insgesamt 4stündigem Kochen wurde nach dem Kühlen in Eis abgesaugt. Es wurden 7,7 g Harnstoff und Ureid erhalten. Die Mutterlauge wurde mit Äther verdünnt und mit Sodalösung ausgeschüttelt, aus der nur geringfügige Mengen Benzoesäure erhalten wurden. Aus der Ätherlösung wurden 2,4 g Benzoesäuremethylester gewonnen. Die Aufarbeitung des obigen unlöslichen Rückstandes ergab neben 5 g Cyclohexylharnstoff 1,9 g Benzoesäureureid.

2. Benzoesäurephenylester.

0,9 g Phenol und 1,2 g Benzoesäure wurden mit 2,3 g Dicyclohexylimid in 5 ccm Benzol 2 Stunden auf dem Sandbad erhitzt. Danach wurde auf Eis gestellt und abgesaugt, wobei 2,2 g Harnstoff erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde nun im Vakuum eingeengt. Es blieb ein Kristallbrei zurück, der stark nach Phenol roch. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wurden 0,5 g feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 68° erhalten, die den Benzoesäurephenylester darstellten.

3. Buttersäureanilid.

Nach Vorversuchen ergab sich zur möglichsten Zurückdrängung der Ureidbildung folgende Arbeitsweise: 1,3 g Buttersäure, gelöst in 15 ccm Benzol, wurden durch Zugabe von 3,05 g Imid anhydrisiert. Nachdem die bis auf etwa 40° gestiegene Temperatur wieder Raumtemperatur erreicht hatte, wurde zu dem dicken Brei allmählich innerhalb von $1^1/_2$ Stunden eine Lösung von 1,3 g Anilin in 15 ccm Benzol zugegeben, wobei die Temperatur durch Kühlung nicht über 25° gebracht wurde. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt. Es wurden 2,1 g Harnstoff erhalten. Aus dem Filtrat wurden durch Verdunsten im Vakuum bei Raumtemperatur dicke Blöcke des Anilids erhalten, dessen Schmelzpunkt durch häufiges Umkristallisieren aus Benzol auf 93—95° gebracht werden konnte. Die Trennung vom gleichzeitig gebildeten Buttersäureureid ist recht schwierig und verlustreich, so daß Gemische mit höherem Anteil an Ureid kaum zu trennen sind, wie sie besonders bei der Ausführung der Reaktion in der Wärme anfallen.

Nachweis freier Carbonsäure in Säureanhydriden.

Löslichkeit des Dicyclohexylharnstoffs: Es sind löslich in je 100 ccm Dioxan (22,5°) 51,2 mg, Benzol (22,5°) 14,4 mg, Petroläther (24°) 2,8 mg, Äther (25°) 30,4 mg, Acetanhydrid (24°) 90,6 mg.

1. Qualitativer Nachweis.

Man fügt zu einigen Kubikzentimetern eines flüssigen Anhydrids 0,1—0,2 g Carbodicyclohexylimid, worauf meist schon nach einigen Sekunden bei einem Gehalt an freier Säure die Ausscheidung des Harnstoffs beginnt. Bei etwa einem Gehalt von 5% und mehr Säure bildet sich ein Brei aus.

Feste Anhydride werden in einem der obigen trocknen Lösungsmittel gelöst und mit dem Imid versetzt (je etwa 0,1 g in 1—2 ccm Lösungsmittel).

2. Quantitative Bestimmung.

Zur quantitativen Bestimmung wurden in eine gutschließende, trockne Enghalsflasche 0,5—1 g Imid gegeben. Nach dem Wägen derselben wurden etwa 2—5 g des flüssigen Anhydrids ein-

gewogen und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit etwa 20 ccm Benzol (Essigsäureanhydrid) oder Petroläther (Buttersäureanhydrid) vermischt, einige Stunden in Eis gekühlt und durch einen tarierten Glasfrittertiegel filtriert, mit je 10 ccm des angewandten Lösungsmittels gewaschen und der erhaltene Harnstoff nach dem Trocknen bei 100° gewogen. 103,1 g Imid = 112,1 g Harnstoff entsprechen 1 Molekül Säure. Im Filtrat kann man sich durch Zugabe einer Messerspitze wasserfreier Oxalsäure von einem Überschuß an Imid überzeugen, der sich durch sofort einsetzende, lebhafte Gasentwicklung bemerkbar macht.

Es gaben	g Anhydrid	g Imid	mg Harnstoff	= % Säure
1. Essigsäure-anhydrid Kahlbaum puriss.	6,1717	1,0	246,7	2,14
2. Essigsäure-anhydrid Kahlbaum pur. . .	6,3316	1,0	282,5	2,39
3. Fraktion I von Nr. 1	9,2342	3,0	1102,6	6,39
4. „ II „ „ 1	9,1656	1,0	949,7	5,55
5. „ III „ „ 1	8,6823	1,0	306,6	1,89
6. „ IV „ „ 1	7,8123	1,0	127,3	0,87
7. „ V „ „ 1 (Kolbenrückstand)	18,3	1,0	32,8	0,10
8. Buttersäure-anhydrid Kahlbaum	7,5409	0,5	337,4	3,51
9. Dasselbe	7,0927	0,5	314,3	3,48
10. Dasselbe	5,4180	0,5	240,2	3,48
11. Fraktion I von Nr. 8	11,9688	2,0	1473,7	9,67
12. „ II „ „ 8	5,6839	0,5	94,2	1,30
13. „ III „ „ 8	4,7327	0,5	13,0	0,22
14. „ IV „ „ 8	11,1983	0,5	7,3	0,05
15. „ V „ „ 8 (Kolbenrückstand)	4,7	0,5	7,4	0,12
16. Fraktion I	3,60	0,2	2,0	0,05
17. „ II	3,5380	0,2	3,0	0,07
18. „ III	2,6169	0,2	5,0	0,15
19. „ IV	5,0183	0,2	5,9	0,09
20. „ V . . . . . (Kolbenrückstand)	ca. 3,0	enthielt 0,16 g Ureid		

Bemerkungen: Bei Nr. 3—7 waren 53 g Essigsäureanhydrid Nr. 1 langsam aus einem Ölbade bei Atmosphären-Druck fraktioniert worden. Bei Nr. 11—15 waren 40,0 g Buttersäureanhydrid Nr. 8 im Vakuum bei 18 mm fraktioniert worden. Zu

Nr. 16—20 waren 40 g Buttersäureanhydrid Nr. 8 mit einem Gehalt von 3,5% Buttersäure mit 1,8 g Imid (Ber.: 1,64 g) versetzt und nach dem Auflösen 1 Stunde bei Raumtemperatur aufbewahrt worden. Dann war der ausgefallene Harnstoff abgesaugt und das Anhydrid wie für Nr. 11—15 fraktioniert worden. Es ist ersichtlich, daß man auf diese Weise bequem zu einem sehr hochprozentigen Anhydrid gelangen kann. Aus dem Kolbenrückstand schieden sich beim Abkühlen Kristalle aus, die sich auf Zusatz von Petroläther vermehrten. Sie erwiesen sich als das Buttersäure-ureid, ihre Menge von 0,16 g entsprach 0,48 g = 3,42% der anfänglich in den 40 g Anhydrid vorhandenen Buttersäure.

Zur Kontrolle der Bestimmungen wurden zwei Proben der Fraktion IV, Nr. 19, mit Buttersäure versetzt.

1. 3,5234 g Buttersäureanhydrid mit einem Gehalt von 3,3 mg Buttersäure wurden mit 182,9 mg Buttersäure vermischt. Gesamtmenge Säure: 186,2 mg = 4,93%. Angewandt 0,4 g Imid. Gefunden 228,9 mg Harnstoff = 179,8 mg Säure = 4,85%.

2. 3,3063 g Buttersäure-anhydrid mit einem Gehalt von 3,1 mg Säure wurden mit 398,9 mg Buttersäure vermischt. Gesamtsäuremenge: 402,0 mg = 10,85%. Angewandt 0,8 g Imid. Gefunden 528,4 mg Harnstoff = 415,1 mg Säure = 11,20%.

Quantitative Bestimmung von Carbodiimiden.

Die quantitative Bestimmung wird in einem Kolben von 100 ccm durchgeführt, der neben einer Abzugsleitung mit einem Tropftrichter von etwa 20 ccm durch Schliffansatz verbunden ist. An die Abzugsleitung schließen sich zwei mit konzentrierter Schwefelsäure und ein mit Kalilauge beschickte Kaliapparate. Der Tropftrichter ist gegen den Kolben mit einem Hahn versehen. Durch sein oberes Ende ist er mit dem mit Luft beschickten Gasometer verbunden.

Der Kolben wird mit etwa 0,5 g Carbodiimid und 10 ccm reinstem Dioxan (Kahlbaum oder Exluan 06) beschickt, der Tropftrichter mit einer frisch bereiteten heißen Lösung von 1 g wasserfreier Oxalsäure in 10 ccm Dioxan. Nach erfolgter Lösung des Carbodiimids wird die Oxalsäurelösung im Laufe einiger Minuten zugelassen. Es setzt sofort eine lebhafte Gasentwicklung ein, wobei sich die schwer löslichen Harnstoffe oder ihre Oxalate wie der Tolyl- oder Bis-p-dimethylaminophenyl-harnstoff bald auszuscheiden beginnen. Hat nach etwa 15 Minuten die Gasent-

wicklung nachgelassen, so wird der Kolben durch ein Paraffinbad auf 80—90° angeheizt. Gleichzeitig wird ein CO_2-freier Luftstrom durch das obere Trichterende eingeleitet, nachdem der nach erfolgter Zulassung der Oxalsäure wieder geschlossene Hahn geöffnet wird. Zur besseren Entfernung der durch den ausgeschiedenen Harnstoff zurückgehaltenen Gase wird der Kolben zeitweise gelinde geschwenkt. Nach einer Dauer von insgesamt 1¼ bis 1½ Stunden wird der Versuch abgebrochen.

Das Ergebnis einiger Bestimmungen, die nach befriedigend ausgefallenen Blindbestimmungen ausgeführt worden sind, ist in folgender Tafel zusammengestellt:

Nr.	Bezeichnung des Carbodiimids	mg Einwage	gefunden mg CO_2	Prozent-Gehalt an reaktionsfähigem Carbodiimid
1	Carboditolylimid A	526,2	103,8	99,53
2	„ A	474,8	93,2	99,04
3	„ B	528,4	102,8	98,16
4	„ B	537,0	105,0	98,66
5	„ B	540,8	105,6	98,52
6	„ C	528,4	98,8	94,34
7	„ C	529,4	100,2	95,49
8	„ BC	540,0	105,0	98,11
9	„ BC	532,0	103,2	97,88
10	„ BC	536,6	104,0	97,79
11	„ D	531,2	93,4	88,71
12	„ E	531,4	75,0	71,21
13	„ F	528,8	100,8	96,18
14	„ β-polymer	532,6	25,4	24,06
15	„ „	527,0	25,4	24,32
16	„ harzig . .	629,4	29,0	23,25
17	Basisches Imid A	531,8	83,6	100,00
18	„ „ B	532,6	82,6	98,69
19	Dimenthylimid	548,0	76,9	101,40
20	„	562,8	77,4	99,40
21	Dibenzylimid	615,4	122,0	100,10
22	Benzolazophenylimid	531,7	76,6	97,57
23	3-Nitrodiphenylimid, Gelbes	529,0	39,4	40,40
24	3- „ Harz .	534,0	47,6	48,50

Erläuterung zur Tafel.

Die Carboditolylimide A—D waren aus dem Rohprodukt durch Umkristallisation aus Petroläther erhalten worden, nachdem be-

obachtet wurde, daß das Imid in tiefgekühltem Petroläther genügend schwer löslich wurde.

35 g Imid wurden in 140 ccm Petroläther gelöst und im Vakuum bei Raumtemperatur das Lösungsmittel abdestilliert. Infolge der stark absinkenden Temperatur begann sich das Imid bald in derben, glitzernden, farblosen Kristallen abzuscheiden. Nachdem etwa 100 ccm verdunstet waren, wurde rasch abgesaugt und das Kristallpulver mit stark gekühltem Petroläther nachgewaschen. Das so erhaltene Produkt schmolz mit geringer Trübung bei 54—56°. Ausbeute 26,5 g. Aus der Mutterlauge wurden durch Wiederholung des Verfahrens 3,5 g des Stoffes C erhalten, der mit geringer Trübung bei 51—54° schmolz. Aus den gesammelten Mutterlaugen mehrerer C-Fraktionen wurde das schwach gelbliche Produkt D gewonnen, das von 52—54,5° trüb schmolz. Das Präparat BC stellt ein mechanisches Gemisch der Fraktionen B und C dar. Das Produkt A, das völlig klar bei 52 bis 56° schmolz, wurde aus dem Präparat B durch nochmalige Umkristallisation aus Petroläther erhalten. Präparat E war ein $1^1/_2$ Jahre altes Rohprodukt. Stoff F war ein 1 Jahr altes Präparat, das seinerzeit durch Methanol gewonnen war. Es schmolz trübe von 52—54°.

Das β-Polymere hatte sich beim längeren Stehenlassen der C-Mutterlaugen ausgeschieden. Es wurde nur durch wiederholtes Auskochen mit Petroläther gereinigt und schmolz bei 130—135°. Im Versuch 15 wurde unter denselben Bedingungen weiter erhitzt. Es wurden gefunden nach je $1^1/_2$ Stunden: 6,6, 10,4, 10,4, 5,0 und 7,66 mg CO_2, insgesamt demnach nach 9stündiger Einwirkung 65,4 mg CO_2 = 62,6% des eingewogenen β-Polymeren. Das harzige Umwandlungsprodukt des Carboditolylimids war aus den Mutterlaugen der Methanol-Umkristallisation gewonnen worden.

Das basische Imid B vom Schmelzpunkt 86—88° war durch Umkristallisation aus Äther erhalten worden. Durch anschließende Kristallisation aus absolutem Alkohol konnte nunmehr ein noch reineres Präparat A vom Schmelzpunkt 88—90° gewonnen werden. Hierzu wurden 120 ccm absoluter Alkohol zum Sieden erhitzt und unter Umschwenken rasch 50 g basisches Imid B gelöst. Beim Abkühlen schieden sich verfilzte, feine, farblose Nadeln aus, die abgesaugt und zweimal mit kaltem Alkohol gewaschen wurden. Ausbeute 48—49 g. Es gelang nicht, aus dem Rohprodukt direkt durch Umkristallisation aus absolutem Alkohol unter Weglassen der Ätherreinigung ein ähnliches reines Produkt zu erhalten.

Zum Versuch Nr. 3 war kristallwasserhaltige Oxalsäure angewandt worden.

Anmerkungen.

1. *F. Zetzsche* und *H. Lindlar*, B. **71**, 2095ff. (1938).
2. *F. Zetzsche, E. Lüscher* und *H. E. Meyer*, B. **71**, 1088ff.
3. *H. Overbeck*, Dissertation Bern.
   F. Zetzsche und Mitarbeiter, B. **71**, 1516ff.
4. *F. Zetzsche* und *G. Röttger*, B. **72**, 1599ff., 2095ff. (1939); B. **73**, 50ff. (1940).
5. *C. Schall*, J. pr. Ch. **64**, 261 (1901).
6. *M. Busch*, J. pr. Ch. **79**, 513 und 539 (1909).
7. *H. Leuchs* und *F. Kröhnke*, B. **62**, 2178 (1929).
8. *Jakobs* und *Heidelberger*, Am. Soc. 1920, 1485 und 1486.
9. *Strakosch*, B. **5**, 239 (1872).
10. *Le Fèvre* und *Turner*, Soc. 1926, 2478ff.
11. *M. Jaffé*, B. **27**, 1557ff.
12. *Dyson, George* und *Hunter*, Soc. 1927, 436ff.
13. *K. H. Slotta* und *H. Dreßler*, B. **63**, 888ff. (1930).
14. *Gattermann*, 24. Auflage, 173.
15. *Forster* und *Attwell*, Soc. **85**, 1194 (1904).
16. *Forster* und *Attwell*, Soc. **85**, 1193.
17. *v. Braun*, B. **35**, 832.
18. *v. Braun*, B. **35**, 832.
19. *Berju*, B. **17**, 1405 (1884).
20. *W. Weith*, B. **7**, 10 (1874).
21. *W. Weith*, B. **7**, 1486.
22. *R. Rotter*, M. 47, 355.
23. *E. Schmidt* und Mitarbeiter, B. **71**, 1934 (1938).
24. *H. Overbeck*, Dissertation Bern.
25. *W. Nerger*, Dissertation Berlin, 1938.
26. *E. Schmidt* und Mitarbeiter, B. **71**, 1938 (1938).
27. *Forster*, Soc. **73**, 392.
28. *L. Bach*, B. **20**, 110.
29. *F. Zetzsche* und Mitarbeiter, B. **71**, 1513.

30. *C. Schall,* J. pr. Ch. (2) **58**, 461.
31. *Busch, Blum* und *Pungs,* J. pr. Ch. (2) **79**, 541.
32. *Raiford* und *Shelton,* J. org. Chemistry **4**, 207ff. (1939).
33. *C. Schall,* J. pr. Ch. **64**, 261 (1901).
34. *M. Busch,* J. pr. Ch. (2) **79**, 539 (1909).
35. *E. Schmidt* und Mitarbeiter, B. **72**, 945ff. (1939).
36. *F. Zetzsche* und Mitarbeiter, B. **71**, 1089.
37. *F. Zetzsche* und *H. Lindlar,* B. **71**, 2095.
38. *F. Zetzsche* und *A. Fredrich,* B. **72**, 1736.
39. *H. Staudinger* und *R. Endle,* B. **50**, 1045 (1917).
40. *F. Zetzsche* und Mitarbeiter, B. **71**, 1519.
41. *F. Zetzsche* und Mitarbeiter, B. **71**, 1089.
42. *Menschutkin* und *Vasiliev,* Jour. Russ. phys.-chem. Ges. **21**, 190.
Orton und *Bradfield,* Soc. 1927, 983.
Smith und *Bryant,* Am. Soc. **58**, 2452 (1936).
43. *C. Schall,* J. pr. Ch. (2) **64**, 263 (1901).
44. *F. Zetzsche* und Mitarbeiter, B. **71**, 1090.
45. *A. Béhal,* Ann. Chim. Phys. (7) **19**, 281 (1900).

Lebenslauf.

Am 26. Dezember 1913 wurde ich als Sohn des Lehrers Erich Fredrich und seiner Ehefrau Olga geb. Pagel in Nessin (Pommern) geboren. Nach dreijähriger Grundschulzeit besuchte ich von 1923—1929 die Realschule zu Wollin und danach die Oberrealschule in Aufbauform zu Cammin in Pommern, wo ich Ostern 1932 das Reifezeugnis erhielt. Im April 1932 ließ ich mich an der Universität zu Berlin immatrikulieren und studierte Chemie. Nach dem Sommer-Semester 1934 habe ich das Studium auf ein Jahr unterbrochen, um als Freiwilliger meinen Wehrdienst abzuleisten. Nachdem ich im Herbst 1935 als Gefreiter der Resere und R.O.A. entlassen wurde, setzte ich das Chemiestudium an der Universität Berlin fort. Im Dezember 1937 legte ich das 2. Verbandsexamen ab und begann im Sommer-Semester 1938 meine Dissertation unter Leitung des Herrn Prof. Dr. F. Zetzsche. Seit Dezember 1938 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstellung am I. Chemischen Institut der Universität Berlin beauftragt worden.

Artur Fredrich.